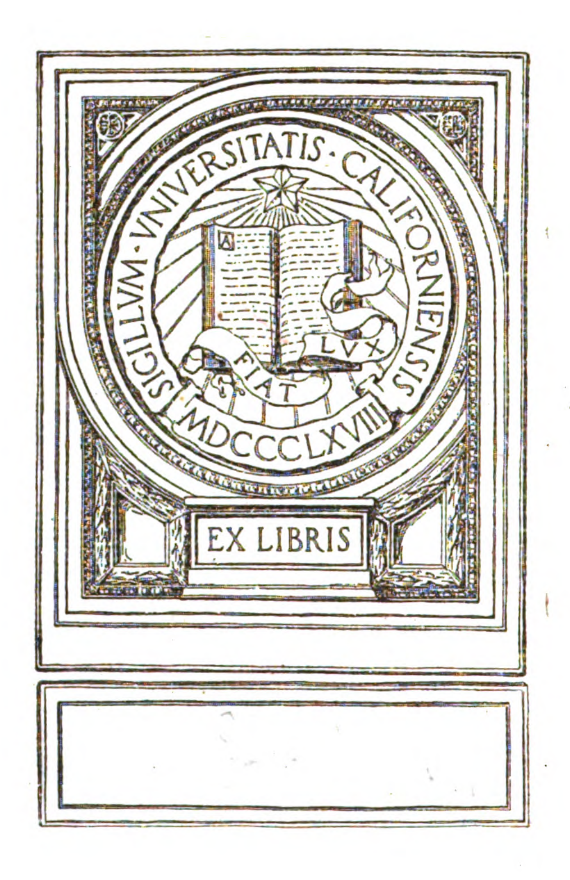
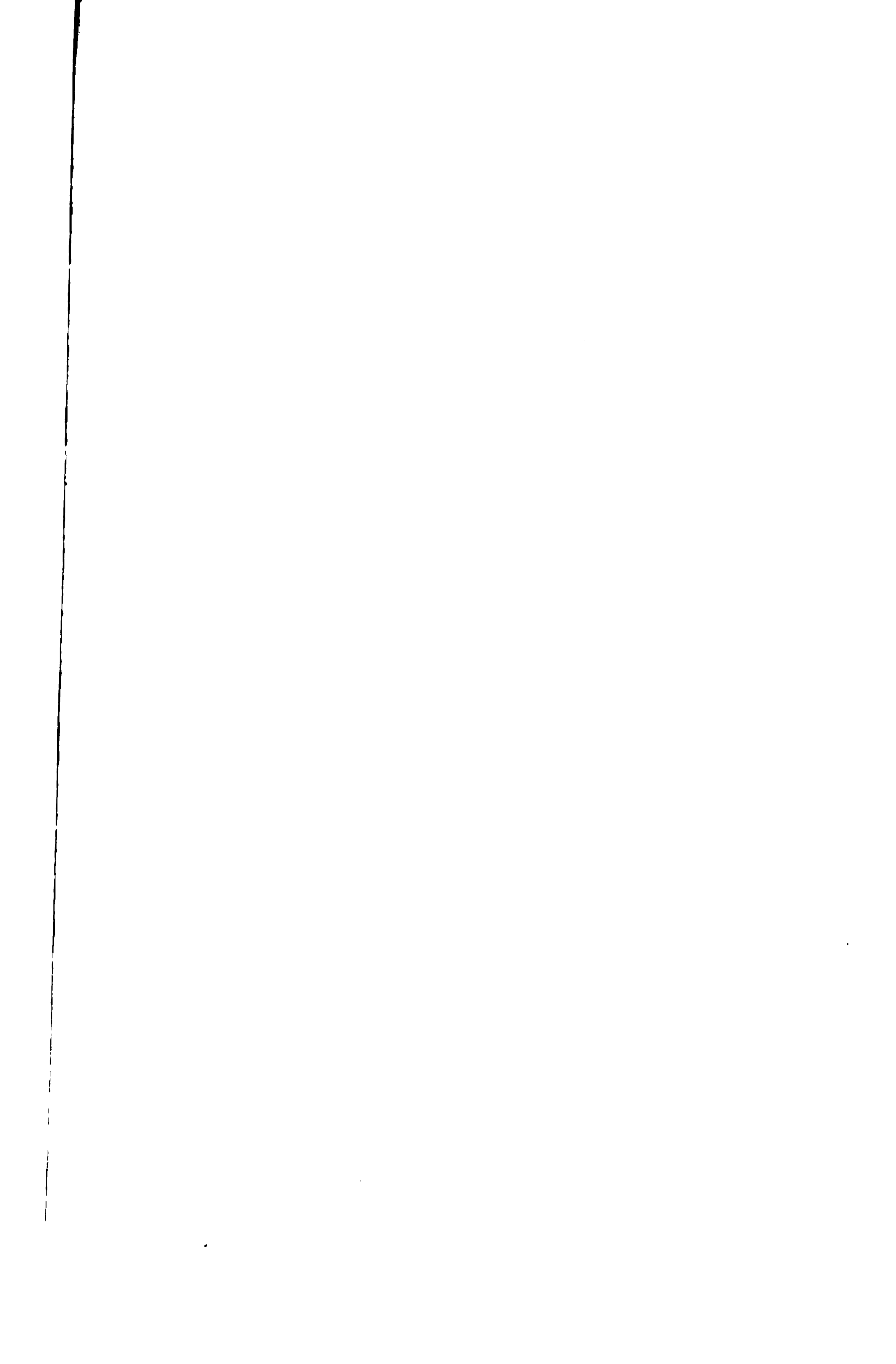
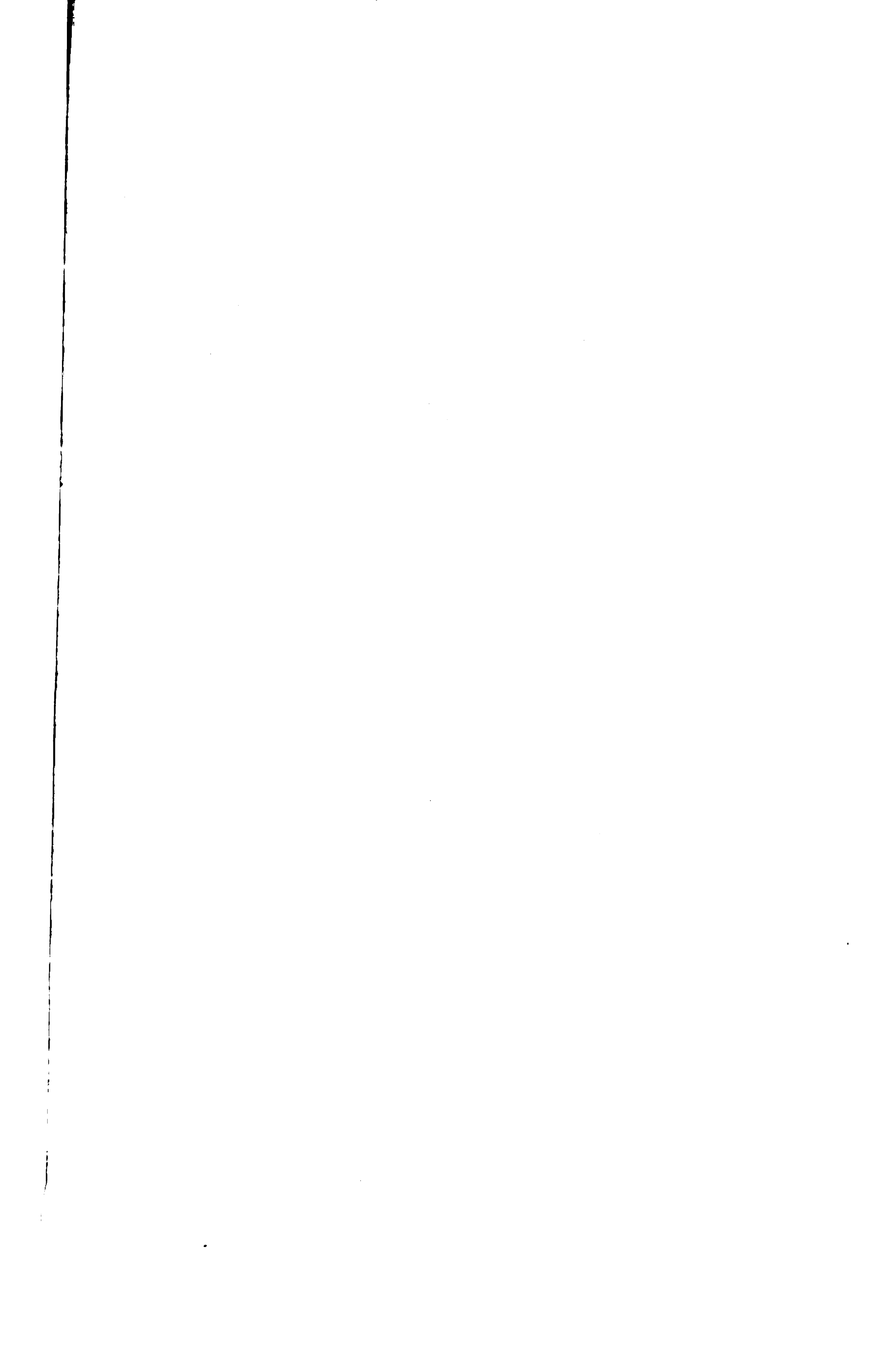



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS







Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.



Neunter Band — 1. Heft
No. 33

Ausgegeben am 2. April 1912.



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1912

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lütticherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich. 4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 20 Mark. Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 20.80, im Ausland M. 21.40.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Neunter Band

1912

Mit 80 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1912

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

9. Band. Jahr 1912. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Über die in der Atmosphäre vorhandene durchdringende Strahlung.

Von **A. Gockel.**

Daß überall in der Atmosphäre eine von einem radioaktiven Stoff ausgehende Strahlung von hoher Durchdringungsfähigkeit vorhanden ist, ist durch Untersuchungen, die von den verschiedensten Seiten und nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, sichergestellt.

Über den Ursprung dieser Strahlung und über die Ursachen der Änderungen, die sie im Laufe des Tages und des Jahres aufweist, gehen die Ansichten aber noch weit auseinander. Wulf[1]) schließt aus einer Reihe mannigfach abgeänderter Versuche, daß die Strahlung fast ausschließlich den in den obersten Bodenschichten enthaltenen radioaktiven Stoffen entstammt. Mache[2]) dagegen zieht aus der starken Abhängigkeit der Strahlung von meteorologischen Faktoren den Schluß, daß in Innsbruck wenigstens sogar der größere Teil der Strahlung von den in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Induktionen herrührt. Zu demselben Schluß kam Verfasser[3]) auf Grund der Beobachtung, daß im Ballon selbst in Höhen von 4000 m diese Strahlung nicht wesentlich abnimmt.

Unvereinbar mit den herrschenden Ansichten über die Herkunft dieser Strahlung erscheint mir auch die rasche Abnahme derselben über Wasserflächen in der Entfernung von nur wenigen Metern vom Lande, ferner der von Wulf beobachtete geringe Wert der Strahlung in emanationsreichen Höhlen.

Zur Aufklärung habe ich daher noch eine große Anzahl sich über mehrere Jahre erstreckender Messungen vorgenommen, die sich teils auf

1) Th. Wulf, Phys. Zeitschr. **10**, 997, 1911.
2) H. Mache, Wien. Ber. **119**, 55, 1910.
3) A. Gockel, Phys. Zeitschr. **11**, 280, 1910, u. **12**, 595, 1909.

die tägliche und jährliche Periode und die Abhängigkeit der Strahlung von den meteorologischen Faktoren, teils auf ihre Veränderlichkeit mit dem Ort beziehen. Als Meßinstrument diente vorwiegend der von Th. Wulf[1]) speziell für die Messungen der Strahlung konstruierte Apparat, teils aber auch ein Apparat, der zusammengesetzt war aus einem Wulfschen Elektrometer und einer luftdicht aufgesetzten, 20 l haltenden Ionisierungskammer von dünnstem Zinkblech.

Mache betont die starke Veränderlichkeit der Strahlung, die bei seinen Versuchen um so stärker hervortreten mußte, als er sich einer nicht luftdicht abgeschlossenen Zerstreuungskammer von 1,25 cbm Inhalt bediente, so daß es ihm möglich war, eine Messung in wenigen Minuten auszuführen.

Bei meiner Versuchsanordnung erforderte jede Messung 1—2 Stunden. Trotzdem so ein Mittelwert der in dieser Zeit vorhandenen Strahlung gefunden wurde, ergaben die aufeinanderfolgenden Messungen manchmal Unterschiede bis zu 10 oder 20 Proz. Im ganzen aber schwankten die Resultate der aufeinanderfolgenden Messungen um einen gemeinsamen Mittelwert, so daß die von aufeinanderfolgenden Tagen, auch wenn diese meteorologisch sehr verschieden waren, um nur 1 bis 3 Proz., d. h. um Werte differierten, die innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Messungen lagen. Dieses Verhalten legt den Verdacht nahe, daß die gefundenen Abweichungen gar nicht auf der Veränderlichkeit der Strahlung, sondern auf Nebenumständen beruhen.

Knoll[2]) hat nachgewiesen, daß für die Leitfähigkeit in geschlossenen Gefäßen auch die langsamen Ionen von maßgebender Bedeutung sind. Das Verhältnis von beiden Arten von Ionen kann aber von Zufälligkeiten, wie Erschütterungen, die den Staub innerhalb des Gefäßes aufwirbeln, abhängig sein. Eine große Rolle wird die Feuchtigkeit und die Temperatur innerhalb des Gefäßes spielen. Bestrahlung der Wände ändert nicht nur die Stellung der Quarzfäden des Elektrometers, sondern kann auch die Leitfähigkeit ändern, indem sich unter ihrem Einfluß Staubteilchen von den Wänden loslösen. Ich habe daher bei meinen Versuchen in den letzten Jahren die Apparate gegen Sonnenstrahlung stets sorgfältig durch passende Aufstellung im Schatten des Gebäudes oder durch Vorhänge geschützt; auch wenn ein Ortswechsel des Apparates vorgenommen werden mußte, die Ablesungen erst eine Stunde nach Aufstellung des Apparates am Beobachtungsorte begonnen.

1) Th. Wulf, Phys. Zeitschr. **10**, 152, 1909. Bezüglich früherer Arbeiten siehe den Aufsatz von Campbell in diesem Jahrbuch **2**, 434, 1905.

2) H. Knoll, Wien. Ber. **115**, 2a, 164, 1906.

Pacini[1]) hat mit zwei gleichen luftdicht abgeschlossenen Apparaten von Wulf unter gleichen Umständen beobachtet. Im einzelnen ergaben sich beträchtliche Differenzen der in den beiden Apparaten gemessenen Strahlungswerte. Die aus den Beobachtungen von 8 Tagen abgeleiteten Mittelwerte stimmen dagegen in ihrem täglichen Verlauf befriedigend überein.

Daß bei nicht dichtem Verschluß des Apparates auch die in der Ionisierungskammer enthaltene Emanationsmenge eine Rolle spielt, beweist der Umstand, daß, wenn der Apparat im Freien mit frischer Luft gefüllt wurde, die Zerstreuung bis zu 50 Proz. höher wurde als vorher und erst im Laufe einiger Tage wieder langsam auf den normalen Wert fiel. Ein Versuch, auf dieses Verhalten eine Methode zur Messung der in der freien Atmosphäre enthaltenen Emanation zu gründen, blieb ergebnislos. Ich setzte auf ein Wulfsches Elektrometer eine große Ionierungskammer von 22,6 l Inhalt luftdicht auf. Vermittels zweier diametral gegenüberstehender Röhrchen konnte Luft eingesaugt werden, die behufs Beseitigung von Waserdampf, Ionen und Staub durch Röhren geleitet war, welche nacheinander Kalziumkarbid, sehr feinmaschiges Metallnetz und reine Watte enthielten. Aus dem Keller auf diese Weise entnommene Luft zeigte ein $2^1/_2$ mal so großes Leitvermögen als Zimmerluft, ebenso war das Leitvermögen der Zimmerluft bedeutend kleiner als das der im Freien eingesaugten Luft. Die Unterschiede aber im Leitvermögen der zu verschiedenen Zeiten und bei ganz verschiedenen Wetterlagen entnommenen atmosphärischen Luft war nur von der Größenordnung der Schwankungen der durchdringenden Strahlung, so daß diese eine Messung des Emanationsgehaltes der eingeschlossenen Luft unmöglich machten.

Die oben erwähnte Konstanz der Zerstreuung in der Kammer, also auch der durchdringenden Strahlung war besonders auffällig während der Hitzeperiode des Sommers 1911. Das Instrument stand in einem Gartenhaus, dessen allseitig offene Wände nur, soweit es zum Schutze gegen Sonnenstrahlung nötig war, mit dünnen Vorhängen verschlossen waren. Das hölzerne $1^1/_2$ m hohe Gestell, welches das Instrument trug, war so beschaffen, daß es möglichst wenig von der vom Boden kommenden Strahlung zurückhielt. Die Ablesungen erfolgten alle 2 Stunden. An heiteren windstillen Tagen betrugen die Unterschiede der Zerstreuung im Maximum 2 Proz., lagen also innerhalb der Fehler-

1) D. Pacini, Annali dell' Ufficio Centr. Meteor. e Geodin. Ital. Vol. 32, 1910, Parte 1.

grenzen. Im Monat August stand das Instrument, wieder durch Vorhänge gegen die Sonne geschützt, 14 Tage lang auf einem Balkon. Auch hier war das Resultat dasselbe. Größere und unregelmäßige Schwankungen zeigte dagegen während der gleichen Zeit ein zweiter Apparat, der ebenfalls durch Vorhänge gegen Sonnenstrahlung geschützt, auf einem frisch umgegrabenen Gartenbeet in einer 60 cm tiefen Grube stand. Nur an den wenigen Tagen verflossenen Sommers, an denen in der Morgenfrühe starke Taubildung stattfand, ging auch die Zerstreuung in der Ionisierungskammer um etwa 15 Proz. zurück, wie dieses unter solchen Umständen zu jeder Jahreszeit beobachtet wird. Wir haben in dieser Erscheinung einen deutlichen Beweis dafür, daß in der unmittelbaren Nähe des Bodens die durchdringende Strahlung in erster Linie von den in den obersten Schichten des Bodens enthaltenen radioaktiven Induktionen herrührt.

Daß der Aufstellungsort für die Größe der durchdringenden Strahlung von hervorragendem Einfluß ist, wurde schon von mehreren Autoren festgestellt, z. B. Wulf (l. c.), ferner Bergwitz[1]). So lieferte im Mai 1911 mein Apparat im Gartenhaus eine durchschnittliche stündliche Zerstreuung von 10,1 Volt, auf Holzgestell über dem Gartenbeet 9,5, Grube im Gartenbeet 12,5, Balkon 14,0, Zimmer 12,3. Der Isolationsverlust wurde von Zeit zu Zeit auf die von Wulf angegebene Weise geprüft, er konnte in der Regel vernachlässigt werden.

Den höchsten Wert beobachtete ich im Lötschbergtunnel im Granit bei Kilometer 7,7 der Nordseite mit 34,9 Volt, den niedersten in einer Eisgrotte des oberen Grindelwaldgletschers mit 3,2 Volt/Stunde, auf dem Eis der Gletscherzunge betrug die Zerstreuung dagegen 5,3 Volt/Stunde. Da die Kapazität des Apparates 1,3 cm, sein Hohlraum 2700 ccm beträgt, so entspricht ein Verlust von 1 Volt/Stunde der Erzeugung von 0,95 Ionen im Kubikzentimeter per Sekunde, das Elementarquantum zu $4{,}65 \times 10^{-10}$ E.S.E. angenommen.

Die Verminderung, welche die Zerstreuung dadurch erfährt, daß der Apparat allseitig von einer mindestens einige Meter dicken Eisschicht umgeben war, beträgt 7 Volt/Stunde = 6,6 Ionen/Sekunde.

Mac Lennan fand auf dem Eis des Ontariosees eine Verminderung von 6,3 Ionen, Wulf, indem er den von einem Eiskasten umgebenen Apparat in einer Höhle des Maastrichter Kreidegebirges in einen Teich versenkte, eine solche von 10,0 Ionen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die beiden Forscher mit dem alten kleineren Elementar-

1) Bergwitz, Habilitationsschrift, Braunschweig 1910.

quantum von $3,4 \times 10^{-10}$ gerechnet haben, so daß ihre Zahlen behufs Vergleich mit den meinigen noch um rund $^1/_4$ verkleinert werden müssen. Man kann annehmen, daß in der Eisgrotte die ganze von außen kommende Strahlung absorbiert ist, und die noch beobachtete Ionisation im Apparat von einer von dem Material der Gefäßwände ausgehenden Strahlung herrührt. Die an anderen Orten von außen kommende Strahlung würde sich dann durch Abzug eines stündlichen Verlustes von 3,2 Volt von der beobachteten Zerstreuung ergeben. Man kommt so in der freien Luft zu einer sekundlichen Erzeugung von 6, im Lötschbergtunnel aber von 30 Ionen.

Dieser Wert ist meines Wissens der größte bis jetzt gemessene. Die Isolation des Apparates war nach der Messung vollständig in Ordnung. Der Apparat stand während der Messung selbst 7 Stunden lang an einer mit abgesprengtem Gestein bedeckten Stelle, 500 m von der nächsten Arbeitsstelle entfernt. Eine Ansammlung von Emanation war wegen der energischen Ventilation im Tunnel unmöglich. In den ersten Kilometern des Tunnels, die durch das Kalkgebirge führen, ist eine Erhöhung der Strahlung gegenüber der Außenluft nicht wahrnehmbar. Die Radioaktivität dieser Gesteine war auch kaum nachweisbar, während der Granit die stärkste Aktivität besitzt, die ich bis jetzt an Graniten gemessen, nämlich 0,0014 Urankaliumsulfateinheiten. Herrn Oberingenieur Rothpletz und den übrigen Herren, die mich unterstützten, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Im Keller meiner Wohnung wurde ungefähr derselbe Wert der Strahlung wie im Zimmer beobachtet, obgleich der Emanationsgehalt der Luft in ersterem Raume bedeutend größer ist. Der Betrag derjenigen Strahlung, die von dem in der Kellerluft enthaltenen Radium C herrührt, ist also unbedeutend. Wulf fand in der sehr emanationsreichen Luft der oben erwähnten Kreidehöhlen sogar eine Verminderung der Strahlung. Auf die geringe Wirkung der in der Atmosphäre enthaltenen Radiuminduktionen weist auch der Umstand hin, daß ich keine Erhöhung der Zerstreuung im Apparate fand, als ich denselben 4 Stunden lang auf —2000 Volt auflud.

Zu dem entgegengesetzten Resultat kamen allerdings Elster und Geitel, doch luden sie bis zu einer Funkenschlagweite von 3—4 mm auf, auch bestand die Wand ihrer Ionisierungskammer aus dünnstem Blattaluminium, so daß die Möglichkeit des Eintritts strahlender Produkte in die Kammer nicht ausgeschlossen ist. Schwerer ist es zu erklären, daß Bergwitz in einem Keller bei einer Aufladung von —2400 Volt bei nur zweistündiger Exposition eine Erhöhung der

Strahlung um 22 Proz. erhielt. Ebenso beobachtete ich selbst ohne Aufladung des Apparates in der emanationsreichen Luft der Zelle eines Thermalbades in Baden (Schweiz) eine Erhöhung der Strahlung um 25 Proz.

Ein großer Teil der bis jetzt erwähnten Versuche ist nicht nur mit dem Wulfschen Strahlungsapparat, sondern auch mit dem aus der großen Ionisierungskammer und dem Elektrometer zusammengesetzten Apparat angestellt. Qualitativ waren die Resultate stets dieselben, quantitativ ergaben sich kleine Unterschiede. So fand sich das Verhältnis der Strahlung im Gartenhaus zu dem in der Grube im Gartenbeet mit dem kleinen Apparat, wie oben erwähnt, zu 1,25, mit dem großen zu 1,13; doch sind die beiden Beobachtungsreihen nicht gleichzeitig angestellt worden.

Daß über Wasser die Strahlung eine bedeutende Abnahme erleidet, ist durch die Versuche von Mac Lennan, Wulf und dem Verfasser bekannt. Auf meine Bitte hatte auch Herr Direktor Kleinschmidt die Güte, im Herbste 1911 mit meinem Apparat eine größere Anzahl Messungen der Strahlung auf dem Bodensee vorzunehmen. Der Apparat stand dabei auf dem der Drachenstation gehörenden kleinen Dampfboot, 1,5 m, später 3 m über Deck an einer Stelle, an der das Schiff 2,8 m breit ist. Im Mittel aus 31 Messungen wurde gefunden auf dem See ein stündlicher Verlust von 8,7 Volt, in dem aus Holz gebauten Laboratorium der Drachenstation dagegen 11,1 Volt. Die Verminderung auf dem See erscheint geringer als die, die ich selbst früher in einem Ruderboot auf dem Vierwaldstättersee gefunden habe. Die Zerstreuung sank dort in einer Entfernung von 0,5—1 km vom Ufer auf 40 Proz. des am Lande beobachteten Wertes. Es ist aber auch schon von anderer Seite[1]) beobachtet worden, daß auf größeren Schiffen, offenbar infolge der Aktivität der zum Bau des Schiffes bzw. der Maschine verwendeten Metalle die Verminderung der Strahlung eine geringere ist als auf kleinen hölzernen Booten. Die eben erwähnten Autoren fanden auch bei ihrer Fahrt auf dem Ozean die Schwankungen der Strahlung auf der See geringer als auf dem Lande, es erscheint mir deshalb auffallend, daß auf dem Bodensee Schwankungen im Verhältnis von 1 : 2,5 beobachtet wurden.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß aus äußeren Gründen auf dem Bodensee nur jeweils eine Messung im Tage von der Dauer von 2 Stunden gemacht werden konnte. Kleine Ablesungsfehler fallen

1) Simpson and Wright, Proc. Roy. Soc. 85, 175, 1911.

also stark ins Gewicht, immerhin schwanken aber die Änderungen des Ausschlages der Quarzfäden des Elektrometers während der zweistündigen Exposition zwischen 5 und 13 Skalenteilen. Da auch auf dem Schiff mindestens Viertelskalenteile gut zu schätzen sind, so lassen sich die Differenzen von 8 Skalenteilen zwischen den extremsten Messungen nicht durch Ablesungsfehler erklären.

Herr Kleinschmidt hatte die Güte, die Strahlung auch in der freien Atmosphäre in Höhen von 300—500 m über dem See zu messen. Der Apparat wurde zu diesem Zweck mittels des der Drachenstation gehörenden Fesselballons vom Schiff aus in die Höhe gehoben und dort zwei Stunden gelassen. Die Strahlung ergab sich in dieser Höhe bei zwei Messungen, von denen eine von Herrn Kleinschmidt und mir gemeinsam ausgeführt wurde, ungefähr ebenso groß, bei einer dritten dagegen kleiner, wie auf dem Schiff. Nach den Beobachtungen von Heß[1]) und denen des Verfassers nimmt über dem Lande die Strahlung in der Höhe nicht ab. Werden weitere Messungen die Resultate der bisherigen bestätigen, so würde sich aus ihnen die merkwürdige Folgerung ergeben, daß die Strahlung in der freien Atmosphäre über dem See geringer ist als über dem Lande. Ich beobachtete z. B. bei einer Ballonfahrt am 2. April 1911 in einer Höhe von 1000—2500 m über Bern eine durchschnittliche Zerstreuung von 13,7 Volt/Stunde, während die beiden Messungen vom 19. und 28. August 400 m über dem Bodensee in demselben Apparat nur eine Zerstreuung von 7,2 resp. 9,2 Volt/Stunde ergaben. Am 15. Januar 1912 dagegen wurde auf dem Schiff eine Zerstreuung von 9,1 in der Höhe von 300—500 m eine solche von nur 2,4 Volt/Stunde gemessen. Vielleicht ist aber für die Abnahme der Strahlung gar nicht der Umstand, daß die Messung über dem See, sondern die Tatsache maßgebend, daß die Messungen nur in geringer Höhe über der Erdoberfläche ausgeführt wurden. Heß nimmt an, daß sich zu der vom Erdboden ausgehenden Strahlung, die mit der Höhe abnehmen muß, eine andere kosmische geselle, die mit der Höhe zunehme.

Daß die Abnahme der einen Strahlung genau in demselben Maße erfolgt wie die Zunahme der anderen, ist wenig wahrscheinlich. Es ist sehr wohl denkbar, daß in der Nähe der Erdoberfläche die durchdringende Strahlung zunächst eine Verminderung und in größerer Höhe wieder eine Vermehrung erfährt. Tatsächlich hat sowohl Heß als auch der Verfasser in geringen Höhen, 500—800 m über der Erde,

1) V. F. Heß, Phys. Zeitschr. 12, 998, 1911.

auch im Freiballon eine kleine Verminderung der durchdringenden Strahlung festgestellt. Eine noch viel stärkere Verminderung haben Wulf auf dem Eiffelturm, Bergwitz (l. c.) auf einem Kirchturm und Mac Lennan und Macallun [1]) ebenfalls auf einem Turm beobachtet. Die Verminderung der Strahlung gegenüber der am Erdboden beobachteten wurde gefunden von Wulf in 300 m Höhe zu 40 Proz., von Bergwitz in 85 m Höhe zu 50 Proz. und von Mac Lennan und Macallun in 64 m Höhe zu 25 Proz. Weitere Messungen mit einem Fesselballon können zeigen, ob die eben vorgetragenen Erklärungen richtig sind.

Angesichts der bekannten großen Fähigkeit des Schnees, Emanation in sich aufzuspeichern, schien es von Interesse, festzustellen, ob eine Schneedecke eine Änderung in der durchdringenden Strahlung hervorruft.

Gleichzeitig an einem Ort mit und einem ohne Schneedecke zu messen, ist mir nicht möglich, und so führten die über mehrere Jahre sich erstreckenden Messungen zu keinem entscheidenden Resultate. Im Mittel aller Beobachtungen ergab sich die winterliche Zerstreuung, während der Boden schneefrei war, zu 10,7, während der Bedeckung zu 10,9 Volt/Stunde. Im Winter 1910/11 dagegen ergab sich als Mittel aus den Tagesmitteln bei schneebedecktem Boden eine Zerstreuung von 12,6, bei schneefreiem zu 13,1 Volt/Stunde. Dieser Winter war bekanntlich ausnehmend milde. Ich untersuchte daher auch noch den Einfluß der Bodentemperatur auf die Strahlung, doch ergaben auch in dieser Beziehung die beiden Winter 1909/10 und 1910/11 genau entgegengesetzte Resultate. Diese Erörterungen führen uns auf die Frage, ob denn eine jährliche Periode der Strahlung besteht. Meine über drei Jahre sich erstreckenden Beobachtungen lassen eine solche mit Sicherheit überhaupt nicht erkennen. Ein Maximum allerdings fällt in jedem Jahre in einen der drei Monate Januar bis März, und ebenso fällt in jedem Jahre ein solches in den Juli oder den August. Von einem ausgeprägten Minimum kann aber überhaupt nicht die Rede sein.

Im Frühjahr und Herbst betragen die Schwankungen von einem Monat zum andern überhaupt im Maximum nur 3 Proz., während der Anstieg in den genannten Winter- und Sommermonaten 10 Proz. beträgt. Mache kommt aber zu einem anderen Resultat. Er findet Maxima im September und November und ein sehr tiefes Minimum im Februar, so daß es noch fraglich erscheint, ob man überhaupt von

1) Mac Lennan und Macallun, Phil. Mag. 22, 639, 1911.

einer jährlichen Periode sprechen darf, bzw. ob in den bis jetzt vorliegenden Zahlen wenigstens nicht bloß der im Laufe der Jahre etwas wechselnde meteorologische Charakter der einzelnen Monate zum Ausdruck kommt. Mache setzt den im Februar beobachteten tiefen Wert 57 auf Rechnung langandauernder Schneefälle und der erreichten Schneehöhe, dagegen gibt er für das sekundäre Minimum im Juni 84 Volt/Stunde keine Erklärung. Dasselbe könnte auf Regenfälle zurückgeführt werden. Es liegt übrigens so nahe beim Jahresdurchschnitt, 81, daß es überhaupt kaum als Minimum bezeichnet werden kann. Dagegen wird dieser Durchschnitt von den beiden Maximis, November 109 und September 111, bedeutend überschritten. Durch Parallelbeobachtungen mit einem großen offenen Apparat, wie ihn Mache verwendete, und einem verschlossenen Wulfschen Strahlungsapparat wäre zunächst noch festzustellen, ob denn wirklich die ganze von Mache beobachtete Änderung der Ionisation auf Rechnung der durchdringenden Strahlung zu setzen ist. Wie ich bereits im Eingang dieser Arbeit bemerkte, neigte ich zu der Annahme, daß ein Teil der Schwankungen auch auf andere Ursachen zurückzuführen ist. Im Juni dieses Jahres z. B. drang etwas Feuchtigkeit in meinen Apparat ein, und der Isolationsverlust stieg von 0,05 auf 0,36 Volt/Stunde, ein Wert, der an und für sich bei Zerstreuungen von 10 Volt/Stunde noch ruhig durch Abziehen in Rechnung gestellt werden könnte. Aber es stellte sich heraus, daß kein Sättigungsstrom mehr vorhanden war, so daß also die Resultate auch beim Abziehen des Isolationsverlustes unrichtig blieben.

Die tägliche Schwankung stellt sich nach den zweijährigen Beobachtungen, wobei der Wulfsche Apparat in einem offenen, nur durch Vorhänge gegen die Sonnenstrahlung geschützten, hölzernen Gartenhaus aufgestellt war, etwas anders als ich früher bei Beobachtungen während des Sommers auf einem Balkon gefunden hatte.

7ª	8	9	10	11	12
8,2	10,1	10,3	10,3	10,6	10,7

1p	2	3	4	5	6	7	8	9	10p
10,8	10,6	10,4	10,7	**10,8**	10,7	10,5	10,5	10,6	10,4

Es liegt, besonders nach den Beobachtungen von Wulf, die Annahme nahe, daß die täglichen Schwankungen hervorgerufen sind durch die aus dem Boden in die Höhe geführten Induktionen, und ich[1])

1) A. Gockel, Archives de Genève 27, 619, 1909.

habe auch schon bei einer früheren Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß die früher von mir gefundene Kurve für die tägliche Variation sich mit der von Ebert und Kurz für das Ausströmen der Emanation beobachteten deckt.

Mittlerweile hatte Börnstein[1]) den Gang des Luftdruckes im Boden verfolgt und gefunden, daß in den vier Monaten März bis Juni untertags, nämlich zwischen 7^a und 7^p der Luftdruck am Boden größer ist als in der freien Atmosphäre, während das Umgekehrte in der Nacht eintritt. Der Überdruck der Bodenluft erreicht sein Maximum gegen 10^a, der Überdruck der Außenluft gegen 3^a. Will man die Schwankungen der durchdringenden Strahlung mit diesen Schwankungen der Druckdifferenzen in Zusammenhang bringen, so muß man annehmen, daß die Strahlung eine Phasendifferenz von etwa 3 Stunden gegenüber der Luftdruckdifferenz besitzt. Schon aus den Beobachtungen von Wulf[2]) ergibt sich, daß, übereinstimmend mit der entwickelten Erklärung, in der Nacht die Strahlung geringer ist als am Tage. Ich habe während der Nachtstunden keine Ablesungen gemacht, wohl aber während eines halben Jahres die gesamte Zerstreuung im Apparat, d. h. den Durchschnittswert der Strahlung, zwischen 10^p und 7^a bestimmt. Aus dieser Zahl und den zwischen 7^p und 10^p gemachten Ablesungen ergibt sich folgendes: Die Strahlung erreicht, wie auch aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, gegen 9^p noch einmal einen ziemlich hohen Wert, wird dann aber in den Nachtstunden geringer. Wenn ich den Monat April außer Betracht lasse, so erhielt ich als Durchschnittswert für die Strahlung untertags 10,7, in der Nacht 10,4. Der Unterschied wäre noch größer, wenn man der als wahrscheinlich angenommenen Phasendifferenz Rechnung tragend als Tagesstunden die Zeit von 9^a—9^p, als Nachtstunden die von 9^p—9^a annähme. Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigte dagegen die Kurve der Strahlung im April 1911. Zwischen 7^p und 10^p trat keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung ein, und in der Nacht war dafür die Strahlung wieder stärker. Es ergab sich in diesem Monat im Mittel der 12 Tagesstunden (7^a—7^p) 9,9 und der Nachtstunden 10,3 Volt/Stunde. Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Durchnässung des Bodens in diesem Monat und der dadurch bewirkten Änderung in der Durchlässigkeit desselben zusammen.

Auffallend ist, daß im Juni 1911, als der Apparat 10 Tage lang

1) R. Börnstein, Phys. Zeitschr. **12**, 771, 1911.
2) Th. Wulf, Phys. Zeitschr. **10**, 152, 1909.

in einer Grube in einem Gartenbeet stand, die Strahlung in der Nacht ebenfalls stärker war als am Tage, nämlich 12,7 gegen 12,1 Volt/Stunde. Man müßte zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, daß die obersten Schichten bis zu einer Tiefe von 50 cm, welche in diesem Falle eine den Apparat von 4 Seiten treffende Strahlung erzeugten, während des Tages infolge des Überdruckes der Bodenluft an Induktionen verarmen, entsprechend der von Wulf ausgesprochenen Ansicht, daß die Stoffe, welche die durchdringende Strahlung erzeugen, ihren Sitz in den obersten Erdschichten von weniger als 1 m Tiefe haben. Für die Richtigkeit dieser Ansicht von Wulf spricht auch folgende Tatsache: Auf dem mit Beton, Erde und Rasen gedeckten Reservoir der hiesigen Wasserleitung fand sich die Strahlung ebenso groß, wie nebenan auf einer Wiese, obschon Wasser und Beton schon in geringen Schichten die Strahlung stark vermindern.

Es ist hier auch der Ort, eine merkwürdige Erscheinung zu besprechen, die im Juli 1911 in einem frisch umgegrabenen und teilweise mit aus der Tiefe entnommener Erde bedeckten Garten beobachtet wurde. Die Strahlung, die anfangs den abnorm hohen Wert von 25 Volt/Stunde hatte, sank im Laufe von 14 Tagen allmählich auf den normalen Wert von etwa 11 Volt/Stunde. Der Apparat stand dabei direkt auf dem Boden, nur durch einige an Holzlatten befestigte Vorhänge gegen die Sonnenstrahlung geschützt.

Wulf fand die Amplitude der vormittägigen Schwankung zu 16, die der nachmittägigen zu 10 Proz. des maximalen Wertes. Wenn ich von dem auffallend kleinen Wert 7^a absehe, erhalte ich nur eine Amplitude von 6 Proz. Dagegen ergab sich in der Grube im Gartenbeet und ebenso im Keller für die Schwankung von 8^a—10^p jeweils eine Amplitude von 18 Proz. Mache, der nur 3 mal am Tage beobachtete, erhielt in willkürlichen Einheiten für die Strahlung um 8^h 81, 2^p 67, 8^p 68. Die Gleichheit der um 2^p und 8^p gefundenen Werte steht in guter Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen, dagegen gar nicht der hohe 8^a gefundene Wert. Es ist dies um so auffälliger, als dieses Morgenmaximum hier nicht nur im Jahresmittel, sondern auch in jedem einzelnen Monat auftritt.

Die von Bergwitz gefundene tägliche Periode der Strahlung stimmt mit der von Wulf und mir beobachteten gut überein. Die Amplitude beträgt 10 Proz. des Maximalwertes auf freiem Felde, 20 Proz. auf dem Dache eines 80 m hohen Kirchturmes. Auch ich beobachtete auf einem Balkon eine größere Amplitude als in dem

Gartenhaus. Cline[1]) konnte mit einem allerdings ziemlich unempfindlichen Elektrometer aus den an vereinzelten Tagen gemachten Beobachtungen in der Nähe des Erdbodens überhaupt keine Periode feststellen. Die Erklärung könnte wohl die auch von Bergwitz angegebene sein, daß wegen des starken Erdfeldes auf dem Kirchturmdach die in der Atmosphäre vorhandenen Induktionen sich ansammeln und daß andererseits der konstante, von dem Erdboden kommende Teil der Strahlung auf dem Turme schon stark abgeschwächt ist. Wulf[2]) ist dagegen der Ansicht, daß die auf dem Turme sich niederschlagenden Induktionen die Strahlung nicht wesentlich beeinflussen können, da negativ geladene Körper nach den Versuchen von Eve Induktionen nur aus einer Entfernung von 40—50 cm an sich ziehen. Da aber nach seiner Meinung, die sich sowohl auf eigene Versuche als auf die Rechnung von Kurz stützt, die Gesamtwirkung der aus der Atmosphäre kommenden Strahlung überhaupt klein ist, so muß die Ortsverschiebung, welche ein kleiner Teil dieser Produkte erfährt, ohne Bedeutung sein. Nun handelt es sich aber nicht bloß um Induktionen, welche sich auf dem Turme selbst niederschlagen, sondern um alle, welche durch das starke Erdfeld in der Nähe desselben angesammelt werden. Auf der anderen Seite scheinen die auf S. 5 angegebenen Versuche für eine Unwirksamkeit der in der Atmosphäre vorhandenen Induktionen zu sprechen. Die Frage also, welche Wirkung überhaupt die in der Atmosphäre vorhandenen Induktionen in einer gewissen Höhe ausüben, ist auch nach den Ballonversuchen noch nicht geklärt, und ebensowenig diejenige nach der Einwirkung des Erdfeldes auf die Intensität der durchdringenden Strahlung. Die tägliche Periode läuft ja vielfach mit der des Potentialgefälles parallel, ich selbst habe aber schon früher[3]) darauf hingewiesen, daß diese Übereinstimmung der beiden Kurven nur in den Mittelwerten vorhanden ist, und daß im Einzelfalle das Potentialgefälle sogar negativ werden kann, während die Strahlung trotzdem steigt. Es wäre von Interesse, diese Messungen der Strahlung und des Potentialgefälles an einem stark exponierten Punkt, Turm oder Bergspitze, fortzusetzen.

In abgeschwächter Weise zeigt sich, wie dieses auch schon von Wulf bemerkt wurde, die tägliche Periode der Strahlung auch im Zimmer.

---

1) C. A. Cline, Physic. Rev. **30**, 35, 1910.
2) Th. Wulf, Phys. Zeitschr. **11**, 811, 1910.
3) A. Gockel, Phys. Zeitschr. **10**, 845, 1909.

Zwei meteorologische Faktoren üben einen sicher nachweisbaren Einfluß auf die Strahlung aus, die morgendliche Taubildung und Gewitterregen, die erstere vermindert, die letzteren erhöhen manchmal die Strahlung. Nach dem Regen tritt eine Erniedrigung ein. Die Unterschiede betragen aber im Mittel nur 5 Proz. Schneefall bringt, wie dieses auch Mache beobachtet hat, keine Erhöhung, sondern eher eine kleine Erniedrigung um 2 Proz. hervor.

Vergeblich suchte ich nach einem Einfluß des Luftdruckes oder der Luftdruckschwankungen, der Windrichtung und -stärke oder der Bewölkung. Die Versuche werden in Zukunft an einem exponierten Ort, wo solche Einflüsse vielleicht leichter hervortreten als in der Nähe des Bodens, fortgesetzt. Da nach den Untersuchungen von Heß [1]), und Satterly [2]) die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen radioaktiven Stoffe starken Schwankungen je nach der Wetterlage unterworfen ist, so wären auch Schwankungen der Strahlung, wie sie auch Mache tatsächlich gefunden hat, zu erwarten.

Da nach der Ansicht von Lenard die Polarlichter und damit vielleicht auch die Cirruswolken hervorgerufen werden durch sehr rasche β-Strahlen, so wurde auch nach einem Einfluß der Cirren auf die durchdringende Strahlung gesucht, doch ließ sich auch ein solcher nicht nachweisen.

Eine noch nicht ganz aufgeklärte Erscheinung ist die plötzlich sehr starke Erhöhung der Strahlung, die ich einmal bei einer Ballonfahrt innerhalb einer Wolke, ein anderes Mal in Les Avants, 700 m über dem Genfer See, oberhalb einer bis nahe an den Beobachtungsort reichenden Nebelschicht und zweimal hier in dichtem Nebel beobachtete. Auf Rechnung von Isolationsstörungen kann die Erscheinung nach den jeweils nachher vorgenommenen Prüfungen nicht gesetzt werden. Andererseits befand sich der Apparat hier sehr häufig in und über den im Saanetal liegenden Nebeln, ohne daß eine Einwirkung desselben auf die Größe der Strahlung zu erkennen war.

Simpson und Wright fanden an Bord der „Terra nova" im Südpolarmeere nur unbedeutende Schwankungen der durchdringenden Strahlung. Im Gegensatz hierzu beobachtete Pacini [3]) auf einem 300 m vom Ufer bei einer Wassertiefe von 4 m verankerten kleinen Fahrzeug

1) V. F. Heß, Wien. Ber. **119**, 145, 1910.
2) I. Satterly, Phil. Mag. **20**, 1, 1910.
3) D. Pacini, Annali Uffic. Centr. Meteorol. e Geodinam. Ital. 32. Parte 1, 1910.

mit dem Wulfschen Apparat Schwankungen von derselben Größenordnung, wie sie ein Apparat derselben Konstruktion, der am Lande in einem an das Meer anstoßenden Garten aufgestellt war, gleichzeitig ergab. Ein Einfluß des Zustandes des Meeres war nicht nachweisbar. Die Emanation, deren Zersetzungsprodukte die Strahlung hervorriefen, konnte demnach nicht vom Meere, sondern nur vom Lande stammen.

Die Beobachtungen, die Herr Kleinschmidt auf dem Bodensee ausführte, führten zu demselben Resultate. Die von ihm gefundenen Werte schwanken zwischen 5,3 und 12,0 Volt/Stunde. Der Mittelwert ist 8,7. Der Gang ist parallel dem der jeweils unmittelbar nach der auf dem See vorgenommenen Messung am Lande in dem oben erwähnten Laboratorium gemessenen Werte. Ein Einfluß der Wetterlage ist nicht mit Sicherheit festzustellen, doch scheint in der Regel, wie es auch anderweitig beobachtet wurde, zyklonale Wetterlage die Strahlung zu erhöhen. Andererseits wurden aber sowohl der höchste als der tiefste Wert bei antizyklonalem Wetter gemessen.

Während an einzelnen Orten der aus dem Erdboden kommende Teil der Strahlung bei weitem überwiegt, scheint demnach an anderen Orten das Gegenteil der Fall zu sein und ein großer, stark schwankender Teil der Strahlung aus der Atmosphäre zu kommen.

Mit Rücksicht auf die Frage, ob nicht doch, wie verschiedene Forscher annehmen, eine kosmische Strahlung vorhanden ist, erscheinen die Beobachtungen während des Durchganges des Halleyschen Kometen am 19. Mai 1910 bemerkenswert. Ich fand an jenem Tage nach vorausgegangenem Regen bei starker Altokumulusbedeckung und hoher Feuchtigkeit folgende Werte für die Strahlung:

$4—5\frac{1}{2}^{a}$,	$5\frac{1}{2}—7\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}—9\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}—1\frac{1}{2}^{p}$	$1\frac{1}{2}—3\frac{1}{2}$
8,5	13,5	10,7	10,1	10,3

Vor und nach diesen Beobachtungen wurde der normale Verlauf mit den üblichen geringen Schwankungen beobachtet.

Pacini[1]) beobachtete an demselben Tage in Frascati zwischen 6 und 9^{a} eine Erhöhung der Strahlung um 50 Proz., 10^{h} fand eine starke Abschwächung statt, aber erst um 1^{h} wurde der normale Wert wieder erreicht. An demselben Tage beobachtete auch Thomson[2]) in Toronto eine plötzliche starke Erhöhung der durchdringenden Strahlung, allerdings erst 1^{p}, das ist mit Berücksichtigung der Zeitdifferenz ca. 12 Stunden später als hier. Unter diesen Umständen erscheint mir auch die an

1) D. Pacini, Annali Uffic. Centr. Meteor. Ital. **32**, Parte 1a, 1910.
2) A. Thomson, Terrestr. Magnet. **16**, 25, 1911.

verschiedenen Orten (Tortosa, Halle, Bologna) an jenem Tage beobachtete hohe Leitfähigkeit beachtenswert. Daß an anderen Orten, so auch an meinem Wohnsitz, eine solche nicht beobachtet wurde, erklärt sich leicht aus der regnerischen Witterung, die an jenem Tage fast in ganz Mitteleuropa herrschte.

(Eingegangen 29. Januar 1912.)

Folgerungen aus einer Valenzhypothese. I. Bandenspektrum und Valenzenergie[1].

Von **J. Stark**.

Mit 6 Figuren.

I. Energetisches Maß der Bindung eines Valenzelektrons.

Nach der zurzeit herrschenden Vorstellung von der Natur der chemischen Kraft gehen von ausgezeichneten Stellen der Atomoberfläche geradlinige oder gekrümmte Achsen von Kräften aus, die sich in gleichartigen Achsen anderer Atome fortsetzen; indem auf die in den Atomen sitzenden Enden einer solchen Doppelachse nach deren Innerem zu Kräfte wirken, werden Atome zu Molekülen zusammengebunden. Gemäß dieser Vorstellung wird das geometrische Bild der wechselseitigen Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül durch das Schema der Fig. 1 gegeben.



Fig. 1. Fig. 2.

Es liegt auf der Hand, daß nach dieser Vorstellung über die Ineinanderlagerung zweier gleichartiger Valenzkräfte diese weder elek-

1) An früherer Stelle dieses Jahrbuches (5, 124, 1908) habe ich die hier zugrunde gelegte Valenzhypothese entwickelt und auch auf den Zusammenhang zwischen chemischer Energie und optischer Frequenz aufmerksam gemacht. Nachdem unterdes in chemischen Kreisen die Hypothese teils Zustimmung, teils Widerspruch erfahren hat und da unterdes auch neues experimentelles Material zur Prüfung der Hypothese gewonnen worden ist, soll hier eine Reihe von Folgerungen aus ihr zu systematischen und heuristischen Zwecken gezogen werden.

trischer noch magnetischer Natur sein können. Denn die Polarität der elektrischen und der magnetischen Kraft verlangt für den Fall der Anziehung zwischen zwei materiellen Punkten, daß diese ungleichnamige elektrische oder magnetische Pole sind.

Nach einer schon vor längerer Zeit von mir entwickelten Anschauung[1]) wird die Bindung zwischen chemischen Atomen vermittelt durch elektrische Kraftlinien, welche von punktförmigen negativen Elektronen an der Atomoberfläche nach ausgedehnten positiven Sphären derselben Atomoberfläche und anderer Atomoberflächen laufen. Das geometrische Bild der wechselseitigen Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül wird nach dieser Vorstellung durch das Schema der Fig. 2 gegeben.

Nach der üblichen Vorstellung von der Natur der chemischen Valenzkräfte hält es schwer, das chemisch verschiedene Verhalten von verschiedenartigen Atomen zu erklären, die nahezu gleiches Atomgewicht und gleich viele Valenzen besitzen; so macht sie nicht verständlich, warum die Valenz des Kaliumatoms ganz anders sich verhält als diejenige des Chloratoms. Dagegen bietet die von mir aufgestellte Valenzhypothese ohne weiteres eine Deutung des Unterschiedes der Qualitäten verschiedener Valenzen dar. Die Valenzzahl eines chemischen Elements wird nämlich durch die Zahl der an der Atomoberfläche liegenden Valenzelektronen gegeben; die Qualität einer Valenz wird bestimmt durch die geometrische Form und Ausdehnung des von einem Valenzelektron ausgehenden Feldes elektrischer Kraftlinien. Zwei verschiedene chemische Elemente können demnach die gleiche Valenzzahl, aber weit verschiedene Valenzqualitäten besitzen.

Gemäß der vorstehenden Valenzhypothese ist die potentielle chemische Energie identisch mit der potentiellen elektrischen Energie, welche in dem Feld zwischen den negativen Valenzelektronen und den ihnen zugeordneten positiven Sphären sitzt. Das Freiwerden von Wärme bei Änderung der Bindung von Atomen bedeutet Abnahme der an die Valenzelektronen geknüpften elektrischen Energie (exotherme Reaktion), Verschwinden von Wärme in einer chemischen Reaktion bedeutet Zunahme der elektrischen Energie der an der Bindungsänderung beteiligten Valenzelektronen (endotherme Reaktion).

Die Abnahme der elektrischen Energie der Valenzelekronen drückt sich aus in einer Abnahme ihres Abstandes

1) J. Stark, Phys. Ztschr. **9**, 85, 1908; dieses Jahrbuch **5**, 124, 1908. Die elektrischen Quanten, S. 68, S. Hirzel, Leipzig 1910; Die elementare Strahlung, S. 102, S. Hirzel, Leipzig 1911.

von positiven Sphären, Zunahme ihrer elektrischen Energie heißt Zunahme dieses Abstandes; hierbei wird der Abstand längs der Kraftlinien zwischen den Valenzelektronen und ihren zugeordneten positiven Sphären gemessen.

Die Energiemenge, welche an endlichen Gewichtsmengen bei einer chemischen Reaktion umgesetzt wird, ist nach der obigen Valenzhypothese atomistisch auf diejenigen Valenzelektronen zu verteilen, deren Kraftlinienfeld durch die Reaktion eine Änderung erfahren hat. Hierbei ist die Änderung der Energie nur derjenigen Valenzelektronen gleich groß zu setzen, welche vor und nach der Reaktion identische Valenzfelder besitzen. Zur quantitativen Beschreibung der Bindung oder Sättigung eines Valenzelektrons kann man die Änderung seiner elektrischen Energie benützen. Hierbei hat man die Energiewerte der verschiedenartigen Bindungen eines Valenzelektrons auf einen und denselben Energiewert einer ausgezeichneten Bindung des Elektrons zu beziehen. Als solcher empfiehlt sich die potentielle Energie V, welche ein aus seiner Bindung gelöstes Valenzelektron besitzt, also die Arbeit, welche bei der totalen Abtrennung des Elektrons aus seiner Bindung entgegen elektrischen Kräften geleistet werden muß, oder die Energiemenge, welche bei der Wiederanlagerung des Elektrons, also bei der Rückkehr des Elektrons in seine Bindung, frei wird. V stellt demnach die Differenz zweier Werte der elektrischen Energie eines Valenzelektrons dar, nämlich der Energie des abgetrennten frei beweglichen Elektrons und der Energie des an bestimmte positive Sphären gebundenen Elektrons; der Einfachheit halber sei diese Energiedifferenz eines Valenzelektrons seine Bindungsenergie, Valenzenergie oder Energie schlechtweg genannt.

Zur näheren Charakterisierung kann man hinter V die Konstitutionsformel des Moleküls setzen, welchem das Valenzelektron angehört, in dieser das eigene Atom des Elektrons mit einem Pfeil versehen und diesen nach demjenigen Atom weisen lassen, nach welchem das Elektron bindende Kraftlinien sendet; ist das Elektron ungesättigt oder sogar durch Annäherung anderer Elektronen von seiner eigenen positiven Sphäre fortgedrängt, oder, mit anderen Worten, gelockert, so hat der Pfeil aus dem Molekül herauszuweisen. Zum Beispiel bedeutet $V(H_3C \rightarrow H)$ die Energie eines im Methan an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffelektrons, $V(\underset{\downarrow}{C}O)$ die Energie eines weniger gesättigten Kohlenstoffelektrons im Kohlenoxyd, $V(Hg \rightarrow)$ die Energie des unge-

sättigten *Hg*-Elektrons im einatomigen Quecksilberdampf, $V(C_6H_6)$ die
$\downarrow$
Energie eines gelockerten Kohlenstoffelektrons im Benzol.

Je größer der Energiewert V eines gebundenen Valenzelektrons ist, desto kleiner ist die an dasselbe gebunden verbliebene elektrische Energie, desto stärker ist also die Sättigung seiner Bindung an positive Sphären. Für eines und dasselbe Valenzelektron eines chemischen Atoms (A_1) kann die Energie V eine Reihe verschiedener Werte annehmen, je nach dem Maß der Annäherung positiver Sphären fremder Atome. Demnach ändert sich $V(A_1 \rightarrow A_2)$ im allgemeinen mit dem Atom A_2. Insofern die Annäherung einer positiven Sphäre von A_2 an ein Valenzelektron von A_1 von der Raumerfüllung weiterer an A_1 oder A_2 gebundener Atome abhängen kann, ist $V(A_1 \rightarrow A_2)$ im allgemeinen auch verschieden von $V(A_3 \cdot A_1 \rightarrow A_2 \cdot A_4)$, also abhängig von der Art des Moleküls, in welchem die Bindung $A_1 \rightarrow A_2$ vorkommt. Und ohne weiteres ist ersichtlich, daß im allgemeinen auch $V(A_1 \rightarrow A_2)$ nicht gleich $V(A_1 \leftarrow A_2)$ ist.

Wie ich schon an anderer Stelle[1]) erwähnte, kommt neben der einfachen Sättigung $A_1 \rightarrow A_2$ auch mehrfache Sättigung $A_1 -\!\!<\begin{smallmatrix}\rightarrow A_2\\ \rightarrow A_3\end{smallmatrix}$ vor, dann nämlich, wenn ein Valenzelektron eines Atoms A_1 gleichzeitig außer dem eigenen noch zwei anderen Atomen A_2 und A_3 Kraftlinien zusendet. Da die positiven Sphären der Atome A_2 und A_3 wegen ihrer Raumerfüllung sich gegenseitig im Wege stehen, so werden sie gleichzeitig nicht in so kleinem Abstand an das Valenzelektron von A_1 herankommen können als eine positive Sphäre eines Atoms für sich allein. Darum ist für die meisten derartigen Fälle $V(A_1 \rightarrow A_2)$ größer als $V\left(A_1 -\!\!<\begin{smallmatrix}\rightarrow A_2\\ \rightarrow A_3\end{smallmatrix}\right)$ zu erwarten.

An dieser Stelle mag auch die Beantwortung einer Frage eingeschaltet werden, welche in der Form eines Einwands gegen die von mir aufgestellte Valenzhypothese von geschätzter chemischer Seite erhoben worden ist. Herr J. Tafel[2]) glaubt eine offenkundige Schwäche dieser Hypothese darin erblicken zu müssen, „daß sie keinen Grund erkennen läßt, warum sich nicht ebensogut wie zwei und sogar fester drei und mehr Wasserstoffatome zum Molekül verbinden.“ Auf Grund der obigen Darlegungen ist leicht zu sehen, warum nach der vorgeschlagenen Valenz-

1) J. Stark, dieses Jahrbuch 5, 135, 1908.
2) J. Tafel, Ztschr. f. Elektrochem. 18, 74, 1912.

hypothese in Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur neben den zweiatomigen Molekülen weder einatomige noch dreiatomige in merkbarer Zahl vorkommen können. Aus der Verbindungsfähigkeit des Wasserstoffatoms folgt nämlich, daß es ein Valenzelektron besitzt, welches aus den zugeordneten positiven Sphären etwa in der Art der Fig. 3 hervortritt. Durch Annäherung eines Teiles der positiven Sphäre eines zweiten Wasserstoffatoms, wie sie Fig. 2 darstellt, wird die Sättigung des Elektrons vergrößert, es ist also $V(H \rightarrow H)$ größer als $V(H \rightarrow)$. Würden indes drei Wasserstoffatome etwa in der Art der Fig. 4 zu einem Molekül zusammengestellt, so würden sie einer wechselseitigen Sättigung sich im Weg stehen und ein jedes Valenzelektron könnte keine oder nur sehr wenige Kraftlinien dadurch verkürzen, daß sie dieselben statt nach der eigenen positiven Sphäre nach derjenigen eines benachbarten Atoms sendet. Es ist also $V(H \rightarrow H_2)$ kleiner als

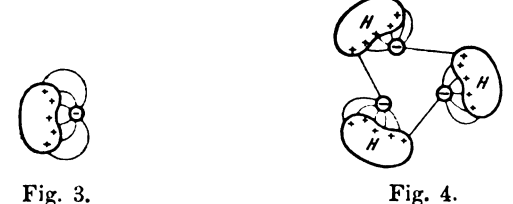


Fig. 3. Fig. 4.

$V(H \rightarrow H)$, vielleicht kleiner als $V(H \rightarrow)$, und das dreiatomige Wasserstoffmolekül ist darum sehr viel weniger beständig als das zweiatomige und wahrscheinlich äußerst schwierig in merkbarer Menge darzustellen.

Hier mag auch auf die Bedeutung der Feldform[1]) der Valenzelektronen und positiven Sphären verschiedener Atome für ihre Zusammenlagerung unter Verkürzung der elektrischen Kraftlinien aufmerksam gemacht werden. Diese Feldform ist z. B. bei den einwertigen Alkalien zweifellos eine andere als bei den einwertigen Halogenen und derartig, daß das elektrische Feld eines Alkaliatoms unter größerer Sättigung mit demjenigen eines Halogenatoms sich zusammenbaut als mit demjenigen eines anderen Alkaliatoms; und ebenso resultiert aus der Zusammenlagerung der elektrischen Felder zweier *Cl*-Atome ein anderes Feld als aus der Zusammenlagerung des Feldes eines *Cl*- und eines *Na*-Atoms.

1) Beispiele für verschiedene Formen des elektrischen Valenzfeldes: Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 515, 1911; J. Stark, Die elementare Strahlung, S. 104, S. Hirzel, Leipzig 1911.

Es liegt auf der Hand, daß die von mir aufgestellte Valenzhypothese und die obigen Darlegungen über die Valenzenergie in der Hauptsache nur ein Programm oder die Aufwerfung des Problems der elektrischen Struktur der Atomoberflächen bedeuten. Es muß Aufgabe der Zukunft sein, aus dem Verhalten der Elemente in Verbindungen einen Rückschluß auf die elementaren elektrischen Atomfelder zu ziehen und Methoden zur Ermittlung der Valenzenergie von Valenzelektronen ausfindig zu machen. Im folgenden Abschnitt sei für den Fall des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs gezeigt, in welcher Weise man aus seinen Bandenspektren einen Schluß auf die Sättigung seiner Valenzelektronen ziehen kann. Zuvor sei indes die hier definierte Valenzenergie in Zusammenhang mit thermochemischen Reaktionsgleichungen gebracht. Zwei einfache Beispiele hierfür werden genügen.

Die Gleichung $H_2 + Cl_2 - 2\,HCl = 2\,Q$ cal geht bei Einführung der Bindeenergie V über in die Gleichung[1])

$$2\,V(H \rightarrow H) + 2\,V(Cl \rightarrow Cl) - 2\,V(H \rightarrow Cl) - 2\,V(Cl \rightarrow H) = \\ = -\frac{1}{n}\,2\,Q \text{ cal.}$$

Hierin ist n die Zahl der Moleküle im g-Molekül, Q die molekulare Wärmetönung, V ist kalorisch gemessen. Ähnlich entsprechen sich die Gleichungen:

$$2\,H_2 + O_2 - 2\,H_2O = 2\,Q$$

und

$$4\,V(H \rightarrow H) + 4\,V(O \rightarrow O) - 4\,V(H \rightarrow O) - 4\,V(O \rightarrow H) = \\ = -\frac{1}{n}\,2\,Q.$$

Die einzelnen V-Werte in den vorstehenden Gleichungen sind bis jetzt ebenso unbekannt wie die Werte $V(H \rightarrow)$, $V(O \rightarrow)$ und $V(Cl \rightarrow)$ und

1) In den obigen Gleichungen ist neben der Wärmetönung Q die Änderung des Wärmeinhalts und der Volumenenergie vernachlässigt. Ist c die spez. Wärme bei konstantem Volumen, m die in Reaktion tretende Menge in g-Molekülen, T die absolute Temperatur und werden die drei in Reaktion tretenden Phasen mit I, II und III bezeichnet, so beträgt die Änderung der thermischen Energie $\int_0^T (m_{III}c_{III} - m_{II}c_{II} - m_I c_I)\,dT$. Ist $\varkappa$ der Druck an der Oberfläche infolge der inneren Kräfte, b das Volumen beim absoluten Nullpunkt, so ist die Änderung der Volumenenergie

$$\int_{b_{III}}^{v_{III}} \varkappa_{III}\,dv - \int_{b_{II}}^{v_{II}} \varkappa_{II}\,dv - \int_{b_I}^{v_I} \varkappa_I\,dv.$$

die Differenzen $4\,V(O \rightarrow O) - 4\,V(O \rightarrow)$, $2\,V(H \rightarrow H) - 2\,V(H \rightarrow)$ und $2\,V(Cl \rightarrow Cl) - 2\,V(Cl \rightarrow)$.

II. Frequenz und Energie eines Valenzelektrons.

Wie ich bereits vor mehreren Jahren in einigen Abhandlungen[1]) und kürzlich in einem Buche[2]) darlegte, sind die Bandenspektra den an der Atomoberfläche sitzenden Valenzelektronen zuzueignen. Ein Bandenspektrum umfaßt im allgemeinen eine große Zahl von Frequenzen. Diese lassen sich zu Banden zusammenordnen; das Spektrum eines Valenzelektrons besteht im allgemeinen wieder aus mehreren Banden; diese lassen sich in zwei Gruppen teilen, die bei kürzeren Wellenlängen liegenden „kurzwelligen" Banden und die mit ihnen gekoppelten, bei längeren Wellen liegenden „langwelligen" Banden. Die Intensität der langwelligen Banden in Emission und Absorption nimmt in vielen Fällen von längeren nach kürzeren Wellen zu ab, die kurzwelligen Banden dagegen sind in der Regel von kürzeren nach längeren Wellen zu abschattiert. Die Absorption ist in den kurzwelligen Banden sehr viel intensiver als in den langwelligen[3]).

Wie nach der Theorie zu erwarten ist und wie die Erfahrung bestätigt, hat eine Änderung in der Bindung eines Valenzelektrons eine Änderung der spektralen Lage seiner Banden zur Folge und häufig auch eine Änderung der Stärke der Absorption, vor allem in den langwelligen Banden. Besonderes Interesse besitzen die Bandenspektra der totalen Valenzfelder; sie entsprechen denjenigen Schwingungen der Elektronen, bei welchen diese gegen das eigene Atom und, im Falle einer Bindung an fremde Atomsphären, auch gegen diese Schwingungen ausführen. Bei der Bewegung in einer Frequenz eines solchen Bandenspektrums ändert sich offenbar die Valenzenergie V des Elektrons.

Man kann nun die Frage aufwerfen, ob zwischen der Valenzenergie eines Valenzelektrons und den Frequenzen seines Bandenspektrums eine Beziehung existiert. Auf diese Frage habe ich vor längerer Zeit folgende Antwort[4]) gegeben.

Nach dem Planckschen Elementargesetz ändert sich die Energie eines Oszillators nach Vielfachen von $6{,}5 \cdot 10^{-27}\,n$, wo n eine Frequenz

---

1) Phys. Ztschr. **9**, 85, 1908.
2) J. Stark, Die elementare Strahlung, S. 103, S. Hirzel, Leipzig 1911.
3) Ebenda S. 225.
4) Phys. Ztschr. **9**, 85, 1908.

des Oszillators ist. Nun kann nach einer früheren Hypothese[1]) von mir die potentielle Energie V eines partiell oder total von seiner Bindestelle abgetrennten Elektrons bei der Wiederanlagerung in der Form optischer Energie ausgestrahlt werden. Ist darum n die größte Frequenz des Elektrons für seine betrachtete Bindung, also $\lambda = \frac{c}{n}$ die untere oder ultraviolette Grenze seiner Banden im Wellenlängenspektrum, so muß die Beziehung gelten

$$V \geqq h\, n_g \quad \text{oder} \quad V \geqq h\, \frac{c}{\lambda_g} \cdot$$

Ändert sich also die Valenzenergie V, so ändert sich demnach auch n_g oder λ_g und mit λ_g verschieben sich sämtliche auf ihm sitzenden kurzwelligen und mit ihm gekoppelten langwelligen Banden. Indem wir unsere Betrachtungen vor allem auf die besser erforschten intensiveren kurzwelligen Banden beziehen, können wir somit folgern, daß die Vergrößerung der Valenzenergie V eines Valenzelektrons verglichen mit einem anderen Wert von V eine Verschiebung seiner Banden nach kleineren Wellenlängen, eine Verkleinerung von V eine Verschiebung der kurzwelligen Banden nach größeren Wellenlängen zur Folge hat. Umgekehrt kann man aus einer Verschiebung der kurzwelligen Banden eines Valenzelektrons auf eine Vergrößerung oder Verkleinerung seiner Energie V oder seiner Sättigung schließen.

Der Wert der Relation zwischen V und n_g wird durch das Ungleichheitszeichen in der obigen Formel beschränkt. Würde die Gleichung $V = h\, n_g$ gelten, so ließe sich V quantitativ aus n_g berechnen. Die allgemeine Gültigkeit dieser Gleichung möchte ich indes bezweifeln. Jedenfalls kann die obige Formel vorderhand nur zur Bestimmung des Vorzeichens der Änderung der Valenzenergie eines Elektrons aus dem Vorzeichen der spektralen Verschiebung seiner kurzwelligen Banden dienen.

Im Sinne der vorstehenden Ausführungen habe ich bereits an früherer Stelle[2]) den Zusammenhang zwischen Sättigung bzw. Lockerung und der Verschiebung der Banden der gelockerten Elektronen des Benzolringes diskutiert. Dasselbe soll hier geschehen für die Bindung der Valenzelektronen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs an Sauerstoff,

1) Ann. d. Phys. **14**, 525, 1904; **29**, 316, 1909; Phys. Ztschr. **8**, 81, 1907; **9**, 85, 1908.

2) Phys. Ztschr. **9**, 85, 1908; J. Stark u. W. Steubing, Phys. Ztschr. **9**, 481, 1908.

Wasserstoff und Kohlenstoff, soweit die in Frage kommenden ultravioletten Banden bis jetzt erforscht sind.

Fig. 5 stellt die spektrale Lage der Banden des Valenzelektrons des Sauerstoffs in verschiedenen Bindungen dar. Die kurzwelligen Banden [1]) sind in ihr ausgezogen, die langwelligen gestrichelt; das Fragezeichen über diesen bedeutet, daß zwar in der betreffenden Gegend Banden beobachtet sind, daß aber die Zugehörigkeit zu den kurzwelligen Banden lediglich vermutet wird. Jede eingezeichnete

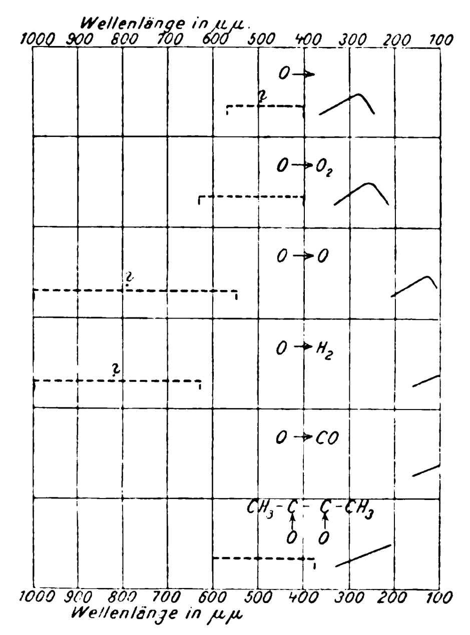


Fig. 5.

Bande setzt sich in Wirklichkeit in der Regel aus mehreren Teilbanden zusammen.

Aus der vorstehenden Figur folgt gemäß unserer Beziehung zwischen Valenzenergie und kurzwelligen Banden, daß

$$V(O\rightarrow) < V(O\rightarrow O_2) < V(O\rightarrow O) < V(O\rightarrow CO)$$

1) Literatur betr. O: W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 553, 1910; O_2 und CO_2: Th. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 87, 1908; O_3: W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **39**, 57, 1881; H_2O: F. Palmer, Phys. Rev. **32**, 1, 1911; über Diazetyl wird demnächst aus dem Aachener Physik. Inst. eine Mitteilung von Gelbke erscheinen.

ist, daß also ein Valenzelektron des Sauerstoffes im Ozon etwas besser als im einatomigen Sauerstoff gesättigt ist, noch besser im zweiatomigen Sauerstoff und im Kohlenstoffdioxyd. Daß in der Tat

$$V(O \rightarrow O_2) < V(O \rightarrow O)$$

ist, folgt aus der Tatsache, daß die Bildung von O_3 aus O_2 endotherm ist; daß $V(O \rightarrow) < V(O \rightarrow O_2)$ ist, wird durch die Beobachtung[1]) wahrscheinlich, daß bei 1200° in einer 1 m langen O_2-Schicht wohl O_3, aber noch nicht O in merkbarer Menge spektralanalytisch sich nachweisen läßt. Außerdem ergibt sich aus der obigen Tafel, daß das

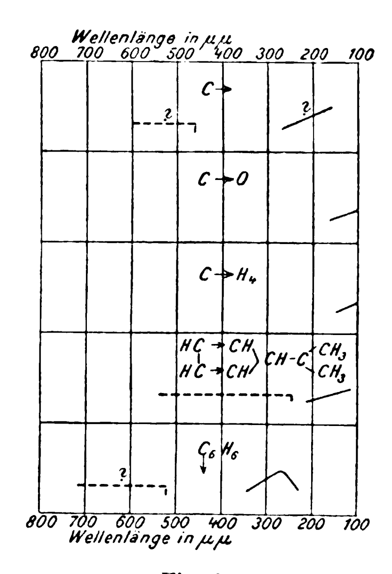


Fig. 6.

Sauerstoffatom der Karbonylgruppe[2]) weniger gut gesättigt ist als das Sauerstoffatom des Kohlendioxyds. Diese Folgerung wird durch Schlüsse aus Verbrennungswärmen jedenfalls sehr wahrscheinlich gemacht.

Fig. 6 stellt die Banden von Valenzelektronen des Kohlenstoffs in verschiedenen Bindungen dar, nämlich in einatomigem Kohlenstoffdampf[3]),

---

1) Gemacht von M. Weth im Aachener Physik. Institut.

2) Diese Folgerung über das Vorkommen schwach gesättigter O-Elektronen hat an die Stelle der früheren Annahme (Phys. Ztschr. **9**, 661, 1908) zu treten, daß die Karbonylgruppe gelockerte Valenzelektronen enthalte.

3) H. Deslandres, Ann. chim. phys. **15**, 1, 1888.

Kohlenoxyd[1]), Methan, Dimethylfulven[2]) und Benzol[3]). Aus ihr läßt sich folgern, daß die an den parallelen Doppelbindungen im Dimethylfulven[4]) beteiligten Valenzelektronen des Kohlenstoffs nur wenig mehr als die ungesättigten Elektronen des einatomigen Kohlenstoffmoleküls gesättigt sind, daß ferner, wie bereits früher angenommen wurde, der Benzolring gelockerte Valenzelektronen enthält. Daß $V(C \rightarrow O)$ und $V(C \rightarrow H)$ größer als $V(C \rightarrow)$ sind, läßt sich auch auf Grund der Verbrennungswärmen vermuten.

Ferner läßt sich aus dem Vergleich der Lage der $C \rightarrow O$-Banden mit derjenigen der $C \rightarrow$-Banden folgende merkwürdige Folgerung ziehen. Da das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen besitzt, das Sauerstoffatom zwei, so sind vermutlich zwei Valenzelektronen des Kohlenstoffs im Oxyd weniger gut gesättigt als die zwei anderen Valenzelektronen; die in der Fig. 6 verzeichnete ultraviolette Bande des CO ist darum wahrscheinlich den zwei weniger gesättigten Kohlenstoffelektronen zuzueignen. Da indes diese Bande gegenüber der $C \rightarrow$-Bande nach Ultraviolett verschoben ist, so folgt, daß ihre Elektronen nicht ganz ungesättigt sind, sondern durch die Anlagerung des O-Atoms etwas gesättigt worden sind, sei es dadurch, daß auch sie Kraftlinien nach dem O-Atom entsenden, sei es dadurch, daß die zwei besser gesättigten Elektronen ihnen positive Sphären des C-Atoms infolge der Bindung an O überlassen haben.

Und im Anschluß hieran sei folgende allgemeine Bemerkung eingeschaltet. Besitzt ein Atom mehrere Valenzelektronen und wird eines davon durch Anlagerung eines anderen Atoms gesättigt, so kann ein sich gar nicht an der Verbindung beteiligendes Valenzelektron infolge des individuellen Zusammenhanges[5]) zwischen den Teilen eines Atoms indirekt eine Änderung seiner Bindung an das eigene Atom erfahren. Es kann also die Valenzenergie eines ungesättigten Elektrons $V(A_1 \rightarrow)$

---

1) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **17**, 87, 1908.

2) Gelbke, Diss. Aachen 1912.

3) Literatur siehe H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig 1911.

4) In dem von J. Thiele entdeckten Dimethylfulven habe ich früher (Phys. Ztschr. **9**, 661, 1908) gelockerte Valenzelektronen angenommen. Nachdem unterdes das oben mitgeteilte Resultat über seine Absorptionsbanden gewonnen worden ist, hat man jene Annahme durch die Folgerung zu ersetzen, daß im Dimethylfulven zwar keine gelockerten, aber sehr schwach gesättigte Valenzelektronen des Kohlenstoffs vorkommen.

5) J. Stark, Die elektrischen Quanten, S. 5, S. Hirzel, Leipzig 1910.

kleiner als $V(A_1 \underset{\downarrow}{—} A_2)$ im einatomigen Molekül sein. Daß ein ungesättigtes Elektron durch die Annäherung fremder Valenzelektronen umgekehrt gelockert werden kann (Benzolring), wurde bereits erwähnt.

Nach Erledigung der vorstehenden wichtigsten Folgerungen aus den Fig. 5 und 6 sind zur Vermeidung von Mißverständnissen noch folgende Zusatzbemerkungen zu machen.

Es mag gefragt werden, mit welchem Recht oben die ultravioletten Banden von Verbindungen verschiedener Elemente, wie CO_2, H_2O, CH_4 bestimmten Valenzelektronen einzelner Atome zugeordnet werden. Darauf ist folgendes zu antworten. Einen ersten Anhalt für diese Zuordnung bietet die spektrale Lage der Banden der ungesättigten Elektronen des einatomigen Moleküls, einen weiteren Anhalt der Umstand, daß die Valenzelektronen des zweiten Atoms in ähnlichen Bindungen in dem betrachteten spektralen Gebiet keine Banden besitzen. So weist H_2 zwischen 1000—100 $\mu\mu$ keine Absorptionsbande auf. Ferner kann man aus dem Verschwinden einer Bande beim Verschwinden eines Atoms oder einer Bindung aus dem Molekül auf die Zusammengehörigkeit von Bande und Valenzelektron schließen. So verschwindet die kurzwellige Bande des Sauerstoffvalenzelektrons im Azeton, wenn das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird [1]).

Kommen freilich in einem und demselben Molekül zwei verschiedene Atome vor, deren Valenzelektronen in demselben spektralen Gebiet Banden besitzen, so wird die Zuordnung der Banden zu bestimmten Valenzelektronen Gefühlssache oder unmöglich. Ein solcher Fall liegt z. B. bei CO und CO_2 vor. Ich habe die CO-Banden, welche Lyman beobachtet hat, den weniger gesättigten C-Elektronen zugeordnet, da diese Banden eine andere Struktur als die O-Banden besitzen; ich vermute, daß die $O \rightarrow C$-Banden unterhalb 100 $\mu\mu$ liegen. Dagegen habe ich die von Lyman beobachtete CO_2-Absorption den $O \rightarrow OC$-Elektronen zugeordnet, weil sie ähnlich derjenigen von O_2 ist. Hieraus würde folgen, daß die O-Elektronen in CO besser gesättigt sind als in CO_2, d. h. daß $V(O \rightarrow C) > V(O \rightarrow CO)$ ist. Die Banden der in CO stärker gesättigten zwei C-Elektronen haben sich durch die Sättigung mit O vermutlich unter 100 $\mu\mu$ verschoben.

Die Übereinanderlagerung von Banden verschiedener Valenzelektronen ist ein Umstand, welcher in einer Reihe von Fällen die spektralanalytische Charakteristik der Sättigung der Valenzen eines Moleküls

1) Vgl. Gelbke, Diss. Aachen 1912.

erschweren oder unmöglich machen kann. Noch mehr wird die Anwendung dieser Methode vorderhand durch den Umstand beschränkt, daß wir im Gebiet λ 220—180 $\mu\mu$ nur mit Schwierigkeit, noch schwieriger im Gebiet 180—100 $\mu\mu$ und unterhalb 100 $\mu\mu$ vorerst überhaupt nicht Absorptionsbanden beobachten können; diese Schwierigkeit oder Unmöglichkeit ist, wie bekannt ist, spektraltechnischer Natur. Gerade unterhalb λ 200 $\mu\mu$, wahrscheinlich in vielen Fällen unterhalb $\lambda = 100\ \mu\mu$ liegen aber die kurzwelligen Banden zahlreicher gesättigter Valenzelektronen. Und hier mag auch einem Mißverständnis entgegengetreten werden, welches aus einer Darstellung des verdienten Spektrochemikers W. N. Hartley entspringen könnte. Dieser Autor schreibt nämlich folgendes[1]: „Bei der Untersuchung der Absorptionsspektra können wir drei Arten von Körpern unterscheiden: 1. solche, welche das Licht gut durchlassen, am ultravioletten Ende absorbieren und durch Verdünnung leicht durchlässiger gemacht werden. 2. Solche Körper, deren Absorption die gleiche Erscheinung zeigt, aber stärker ist, so daß sie der Verdünnung erheblich mehr widersteht. 3. Körper mit selektiver Absorption; sie haben gleichzeitig viel stärkeres Absorptionsvermögen, d. h. sie haben viel größere Verdünnung nötig, damit die Banden erscheinen, und noch viel größere, bevor sie verschwinden."

Beachtet man, daß Hartley seine Absorptionsbeobachtungen nur bis λ 200 $\mu\mu$ ausdehnte, und wirft man einen Blick auf die Fig. 5 und 6, so sieht man sofort ein, daß die vorstehende Klassifizierung Hartleys nur ein methodisches Resultat ist, daß sie die organischen Substanzen nach der Lage ihrer ultravioletten Absorptionsbanden in bezug auf λ 200 $\mu\mu$ in drei Gruppen ordnet, nämlich erstens in solche, deren kurzwellige Banden mit ihrem wenig intensiven Ende bis an λ 200 $\mu\mu$ heranreichen, zweitens in solche, für welche die Mitte der ersten ultravioletten kurzwelligen Bande ungefähr bei λ 200 $\mu\mu$ liegt, drittens in solche, für welche die Köpfe kurzwelliger Banden oberhalb λ 200 $\mu\mu$ liegen. Eine Untersuchung, welche über λ 200 $\mu\mu$ hinaus genügend weit ins Ultraviolett ausgedehnt wird, wird für alle Substanzen gleichartige kurzwellige Absorptionsbanden (selektive Absorption), freilich in verschiedenen spektralen Gebieten ergeben.

---

1) W. N. Hartley, Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper. H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie III, S. 199, S. Hirzel, Leipzig 1905.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Januar 1912.

(Eingegangen 25. Januar 1912.)

Berichte.

Die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons.

Von **R. Seeliger.**

Mit 1 Figur.

In dem vorliegenden Bericht soll eine Besprechung der experimentellen Methoden gegeben werden, welche eine Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons (d. h. des Verhältnisses der Ladung zur Masse für kleine Geschwindigkeiten) ermöglichen. Die älteren grundlegenden Arbeiten, welche zum größten Teil den Zweck verfolgten, durch Messung der spezifischen Ladung die Identität der Elektronen verschiedenen Ursprungs nachzuweisen und die auf höchste Präzision keinen Anspruch machen, werden als Beispiele für die im zweiten Abschnitt angeführten möglichen Bestimmungsmethoden nur in aller Kürze angeführt, während die neueren, auf eine möglichst genaue Festlegung des absoluten Wertes der spezifischen Ladung hinzielenden Untersuchungen eine ausführliche Besprechung erfahren. Doch wurde auch dabei, ebenso wie in dem (vierten) Abschnitt über die experimentellen Hilfsmittel (magnetische und elektrische Felder, Potentialmessung, Ablenkungsbeobachtung) zur Ausführung der exakten Präzisionsmessungen die methodische Seite der Arbeiten auf Kosten einer detaillierten Schilderung der Versuchsanordnungen tunlichst in den Vordergrund gestellt. Endlich sei noch bemerkt, daß ein Referat über diejenigen Untersuchungen nicht im Rahmen dieses Berichtes lag, welche die relative Abhängigkeit der spezifischen Ladung von der Geschwindigkeit festzustellen den Zweck hatten, ohne absolute Werte geben zu wollen.

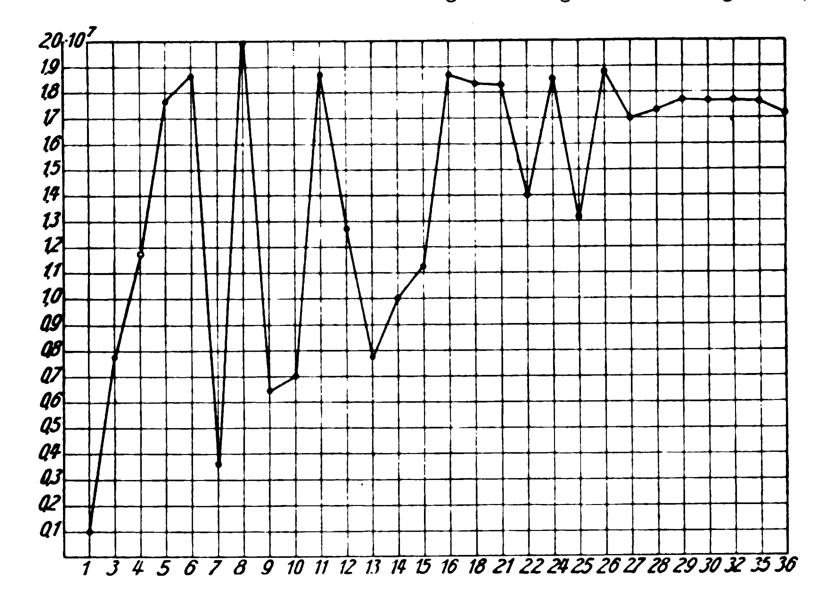
I. Literaturübersicht.

1. Schuster, On the discharge of electricity through gases. Proc. Roy. Soc. **47**, 526, 1890.
2. Wiechert, Experimentelles über die Kathodenstrahlen. Sitzungsb. d. Ges. zu Königsberg. **38**, 1, 1897.
3. J. J. Thomson, On cathode rays. Cambr. Soc. **9**, 243, 1897.
4. J. J. Thomson, On cathode rays. Phil. Mag **44**, 293, 1897.
5. Kaufmann, Die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **62**, 596, 1897.

6. **Kaufmann**, Magnetische Ablenkbarkeit elektrostatisch beeinflußter Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **65**, 431, 1898.
7. **Schuster**, Magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **65**, 877, 1898.
8. **W. Wien**, Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. Ann. d. Phys. **65**, 440, 1898.
9. **Lenard**, Elektrostatische Eigenschaften der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **64**, 279, 1898.
10. **Lenard**, Verhalten von Kathodenstrahlen parallel zur elektrischen Kraft. Ann. d. Phys. **65**, 404, 1898.
11. **S. Simon**, Verhältnis der elektrischen Ladung zur Masse der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **69**, 589, 1899.
12. **Wiechert**, Experimentelle Untersuchung über die Geschwindigkeit und die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **69**, 739, 1899.
13. **J. J. Thomson**, On the masses of ions in gases at low pressures. Phil. Mag. **48**, 547, 1899.
14. **Becquerel**, Sur le rayonnement de l'Uranium. Congrès internat. d. phys. **3**, 47, 1900.
15. **Lenard**, Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. **2**, 359, 1900.
16. **Seitz**, Beiträge zur Kenntnis der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **6**, 1, 1901.
17. **Seitz**, Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der Größe $\frac{\varepsilon}{\mu}$ bei Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **8**, 233, 1902.
18. **Kaufmann**, Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen. Gött. Nachr. 143, 1901.
19. **Kaufmann**, Über die elektromagnetische Masse des Elektrons. Gött. Nachr. 1902, 291.
20. **Starke**, Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit reflektierter und von einem Metallplättchen hindurchgelassener Kathodenstrahlen. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **5**, 14, 1903.
21. **Starke**, Über die magnetische und elektrische Ablenkung schneller Kathodenstrahlen. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **5**, 241, 1903.
22. **Wehnelt**, Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen. Ann. d. Phys. **14**, 425, 1904.
23. **Owen**, On the discharge of electricity from a Nernst filament. Phil. Mag. **8**, 231, 1904.
24. **Becker**, Messungen von Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **17**, 381, 1905.
25. **Reiger**, Über das Verhältnis von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprungs. Ann. d. Phys. **17**, 947, 1905.
26. **Kaufmann**, Über die Konstitution des Elektrons. Ann. d. Phys. **19**, 487; **20**, 639, 1906.
27. **Ewers**, Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandte Strahlung. Phys. Zeitschr. **7**, 148, 1906.

28. **Bestelmeyer**, Spezifische Ladung und Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **22**, 429, 1907.
29. **Classen**, Eine Neubestimmung des Verhältnisses der Ladung zur Masse der Elektronen in den Kathodenstrahlen. Jahrb. d. Hamb. wissensch. Anstalten **25**, 1907.
30. **Bucherer**, Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **28**, 513, 1909.
31. **Bestelmeyer** u. **Bucherer**, Diskussion. Ann. d. Phys. **30**, 166 u. 974, 1909.
32. **Wolz**, Die Bestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$. Ann. d. Phys. **30**, 273, 1909.
33. **Malassez**, Recherches sur les rayons cathodiques. I, II, III. Ann. chim. phys. **23**, 231, 397, 491, 1911.
34. **Gehrcke** u. v. **Wogau**, Magnetische Messungen I u. II. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **11**, 664, 1909; **13**, 448, 1911.
35. **Bestelmeyer**, Die Bahn der von einer Wehneltkathode ausgehenden Kathodenstrahlen im homogenen Magnetfeld. Ann. d. Phys. **35**, 909, 1911.
36. **Lerp**, Untersuchung der Fehlerquellen in den älteren Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons. Diss. Gött. 1911.
37. **Bestelmeyer**, Berechnung, Herstellung und Messung eines homogenen Magnetfeldes. Phys. Zeitschr. **12**, 1107, 1911.

Im Anschluß an die Literaturübersicht sind die Resultate der genannten Arbeiten, und zwar in derselben chronologischen Reihenfolge von links nach rechts in der beiliegenden Figur zusammengestellt;



Ordinate ist der in der betreffenden Arbeit gefundene Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ in 10^7 C.G.S.-Einheiten.

II. Allgemeines über die Methoden.

Um die zahlreichen Arbeiten, die eine Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons bezwecken, in übersichtlicher Weise einteilen zu können, soll zunächst ganz allgemein besprochen werden, nach welchen Methoden wir mit unseren heutigen experimentellen Hilfsmitteln zu einer solchen Bestimmung gelangen können. Das Elektron fassen wir auf als eine mit der negativen Ladung ε behaftete träge Masse μ; diese letztere wird in Erscheinung treten, wenn wir den mechanischen Bewegungszustand des Elektrons durch äußere Kräfte beeinflussen, wobei ganz allgemein der jeweilige Bewegungszustand charakterisiert sei durch eine Funktion der Geschwindigkeit (z. B. durch die kinetische Energie). Diese äußeren Kräfte müssen, da sie an der Ladung ε angreifen, elektrostatischer oder elektrodynamischer (magnetischer) Natur sein, und zwar werden sie proportional mit der Ladung ε sein, während die durch ihre Wirkung hervorgerufene Änderung des mechanischen Bewegungszustandes proportional mit der trägen Masse μ sein wird. Durch einen Vergleich von Ursache und Wirkung gemäß der elementaren Gleichung

$$\mu \frac{d^2\xi}{dt^2} = \varepsilon \cdot \text{Kraft in der Richtung } \xi \qquad (1)$$

können wir also zur Kenntnis von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ gelangen, wenn wir die Kräfte sowohl, wie die durch sie bewirkten Änderungen im Bewegungszustand in absolutem Maß angeben können. Da nun aber alle auf diese Weise gewonnenen Beziehungen die Geschwindigkeit v des Elektrons enthalten werden (und zwar deshalb, weil wir eben den Bewegungszustand des Elektrons durch sie charakterisierten und weil ferner die träge Masse μ selbst als eine Funktion $\mu_0 \cdot \Phi(v)$ der Geschwindigkeit anzusehen ist), so werden stets zwei verschiedene simultane Beobachtungen nötig sein, um die unbekannte Geschwindigkeit v eliminieren zu können.

Auf die Bewegung eines Elektrons können wir nun einwirken durch dreierlei Kräfte: durch longitudinale und transversale elektrische und durch transversale magnetische, wobei natürlich im allgemeinen Fall die Kraft jeweils in diese beiden Komponenten zerlegt zu denken ist. Die Integration der diesen drei Fällen entsprechenden Differentialgleichung (1) liefert uns die folgenden allgemeinen Beziehungen, (worin $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die elektrische und magnetische Kraft,

l die wirksame Ausdehnung der Felder längs der unbeeinflußten Bahn und δ die Ablenkung des Elektrons von dieser Bahn bedeutet):

$$\text{longitudinale elektrische Kraft } \frac{\mu_0}{\varepsilon} \cdot \Phi_1(v) \cdot v^2 = 2\mathfrak{E} \cdot l \quad (1)$$

$$\text{transversale elektrische Kraft } \frac{\mu_0}{\varepsilon} \cdot \Phi_2(v) \cdot v^2 = \mathfrak{E} \cdot \frac{l}{\delta} \quad (2) \quad (\mathrm{I})$$

$$\text{transversale magnetische Kraft } \frac{\mu_0}{\varepsilon} \cdot \Phi_2(v) \cdot v = \mathfrak{H} \cdot \frac{\delta^2 + l^2}{2\delta} \quad (3)$$

Dabei haben wir uns die Funktionen Φ als auf theoretischem Wege gefundene analytische Ausdrücke vorzustellen, wie dies nach den Arbeiten von Abraham, Lorentz-Einstein und Bucherer der Fall ist. So ist z. B. nach Lorentz-Einstein, wenn man höhere Potenzen von $\frac{v}{c}$ vernachlässigt, $\Phi_1(v) = 1 + \frac{3}{4}\left(\frac{v}{c}\right)^2$ und $\Phi_2(v) = 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2$.
Ferner ist angenommen, daß die Felder auf ihrem Wirkungsbereich homogen sind; für inhomogene Felder treten an Stelle der rechten Seiten obiger Gleichungen kompliziertere Integralausdrücke, von denen weiter unten bei Besprechung der einschlägigen Arbeiten die Rede sein wird.

Zu den drei Beziehungen (I) kommen nun noch zwei weitere, deren eine uns direkt in absolutem Maße die kinetische Energie des Elektrons (Thomson [4]), deren andere die Geschwindigkeit (Wiechert [12]) gibt:

$$\frac{\mu_0}{\varepsilon} \Phi_1(v) \cdot v^2 = K \quad (1)$$

$$v = \Phi \quad (2) \qquad (\mathrm{II})$$

Einer absoluten Messung zugängig sind also die Ausdrücke $\frac{\mu_0}{\varepsilon} \Phi_1(v) \cdot v^2$, $\frac{\mu_0}{\varepsilon} \Phi_2(v) \cdot v^2$, $\frac{\mu_0}{\varepsilon} \Phi_2(v) \cdot v$, und v. Man sieht aus den Gleichungen (I) und (II), daß durch geeignete Kombination je zweier solcher Messungen im ganzen 9 mögliche Methoden einer $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$-Bestimmung uns zur Verfügung stehen. Da man jedoch aus meßtechnischen Gründen bei einer solchen Bestimmung mit nicht zu schnellen Elektronen arbeiten wird, für die Φ_1 und Φ_2 gleich 1 werden, reduziert sich diese Anzahl in praxi auf 7; denn dann liefern I_1, I_2 und II_1 den Wert von $\frac{\mu_0}{\varepsilon} v^2$, I_3 gibt $\frac{\mu_0}{\varepsilon} v$ und II_2 endlich v, die zu je zweien kombiniert werden können mit Ausnahme der Kombinationen von I_1, I_2 und II_1 untereinander.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die optischen Methoden angeführt[1]) welche auf ganz anderem Wege eine Bestimmung der spezifischen Ladung ergeben haben. Ganz analog wie in den obigen Fällen kann man auch den Bewegungszustand gebundener Elektronen — wie solche am Aufbau der materiellen Atome und Moleküle beteiligt sind — zu beeinflussen suchen. Dahinzielende Bemühungen haben im Falle einer magnetischen Beeinflussung im direkten und inversen Zeemaneffekt zum Ziele geführt, während einer elektrischen Beeinflussung bisher noch ungelöste experimentelle und zum Teil auch theoretische Schwierigkeiten im Wege stehen. Die Theorie führt für den normalen Zeemaneffekt, z. B. für normale Tripletts, zu der folgenden bekannten Beziehung für die Schwingungszahlen der Komponenten

$$\nu^2 = \nu_0{}^2 \pm \frac{1}{c} \nu_0 \mathfrak{H} \cdot \frac{\varepsilon}{\mu}.$$

Auch hier sind also, ganz in Analogie zu der obigen Betrachtung für freie Elektronen, zwei simultane Messungen, die von ν und ν_0, nötig; diesbezügliche exakte Bestimmungen von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ sollen jedoch hier nicht in den Kreis der Betrachtung gezogen werden.

III. Die grundlegenden älteren Arbeiten.

Zur Illustration für die Anwendung der im zweiten Abschnitt allgemein angegebenen Methoden seien zunächst einige der älteren Arbeiten kurz besprochen. Es wurden dabei diejenigen ausgewählt, welche als typisch für die verschiedenen Methoden und innerhalb dieser für besondere Versuchsanordnungen gelten können. Von den 7 oben erwähnten Kombinationen wurden bis jetzt 4 praktisch angewandt; alle spezielleren Anordnungen, die bei den neueren Präzisionsmessungen mit Erfolg Verwendung gefunden haben, finden sich bereits hier im Prinzip vor.

1. Transversale elektrische und magnetische Felder.

Die Kombination eines transversalen magnetischen mit einem eben solchen elektrischen Feld, d. h. die der magnetischen und elektrischen Ablenkung, wurde zuerst benutzt von Thomson [3] und zwar in der Form der gekreuzten Felder — eine Methode, die dann später von

1) Es sei auf eine sehr instruktive Zusammenstellung des bisherigen Beobachtungsmaterials hingewiesen, die Babcock, Contrib. of the M. Wilson Observatory, No. 57, kürzlich gegeben hat.

Kaufmann, Bucherer und Bestelmeyer weiter ausgearbeitet wurde. Das elektrische und magnetische Feld liegt so, daß die Kraftlinien senkrecht zueinander und senkrecht auf der unabgelenkten Bahn des Elektronenstrahles liegen, und zwar so, daß die von ihnen auf die Elektronen ausgeübten ablenkenden Kräfte entgegengesetzte Richtung haben. Durch geeignete Wahl der Intensitäten kann man es dann erreichen, daß sich ihre Wirkungen eben kompensieren; dies ist der Fall, wenn

$$\varepsilon \mathfrak{E} = \varepsilon \cdot \mathfrak{H} \cdot v.$$

Das Verhältnis der beiden Feldstärken für diesen Fall liefert also v aus einer zweiten Messung, bei Thomson der Ablenkung im magnetischen Feld allein, erhält man $\frac{\varepsilon}{\mu} v$ und kann so v eliminieren. Dabei ist es natürlich praktisch, die beiden Messungen nicht hintereinander, sondern dadurch gleichzeitig anzustellen (falls die verwendeten Elektronenstrahlen in bezug auf die Geschwindigkeit genügend inhomogen sind), daß man das magnetische Feld über das elektrische hinausreichen läßt. Die Strahlen sind dann, nachdem sie das elektrische Feld verlassen haben, nur noch der Wirkung des magnetischen allein unterworfen.

Sind die benutzten Felder nicht homogen, so treten an Stelle von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die folgenden Ausdrücke (Thomson [3], Kaufmann [6]), die jedoch nur für kleine Ablenkungen gelten:

$$\int_0^{l_1} dx \int_0^x \mathfrak{H}\, dx \quad \text{und} \quad \int_0^{l_1} dx \int_0^x \mathfrak{E}\, dx.$$

Für größere Ablenkungen oder bei einer weitergehenden Annäherung müssen auch diese durch kompliziertere ersetzt werden (vgl. z. B. später die Arbeit von Simon).

Die Methode der elektrischen und magnetischen Ablenkung kann man ferner auch in der Weise benutzen, daß man die beiden Kräfte senkrecht zueinander und zwar zu gleicher Zeit wirken läßt, oder daß man die beiden Ablenkungen getrennt mißt. Die erstere Anordnung benutzte z. B. Kaufmann [26] in seiner später noch ausführlich besprochenen Untersuchung über „Die Konstitution des Elektrons“; den zweiten Weg hat u. a. Becquerel [14] eingeschlagen in seiner Arbeit über die β-Strahlen des Uraniums.

Endlich mag hier noch eine interessante Methode von Thomson [13] Erwähnung finden, die er selbst und nach ihm Owen [23] beim Studium der Elektronen benutzt haben, wie sie von einer Metallplatte bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder von glühenden Metalloxyden

ausgehen. Die Elektronen mögen ihren Ursprung in der (yz-)Ebene haben; sie werden dann einem elektrischen Feld von der Richtung x und gleichzeitig einem magnetischen Feld von der Richtung z unterworfen und bewegen sich, wie eine einfache Rechnung zeigt, in einer Zykloide (allgemein in einer Trochoide). Die größte Entfernung, welche sie von der Ausgangsebene ($x = 0$) erreichen können, ist gegeben durch $a = \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{2\mathfrak{E}}{\mathfrak{H}^2}$, so daß also die Kenntnis dieser Entfernung zu einer Bestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ dienen kann. Die Grenzentfernung a wird gefunden durch diejenige Stellung einer zu (yz) parallelen Metallplatte, für welche die Aufladung dieser Platte bei einer weiteren Vergrößerung ihres Abstandes von der Elektronenquelle eben merklich kleiner wird.

2. Longitudinales elektrisches und transversales magnetisches Feld.

Unter den Arbeiten, welche diese Kombination benutzen, seien als typische Arbeiten die von Schuster [1], Kaufmann [6] und Lenard [10] angeführt; die neueren hierher gehörenden Präzisionsmessungen, die dabei teils mit inhomogenem Feld (Simon), teils mit homogenem Arbeiten (Bestelmeyer, Classen), werden später ausführlicher besprochen. Schuster und Kaufmann bestimmen wieder aus der magnetischen Ablenkung $\frac{\mu}{\varepsilon} v$; dazu tritt nun ferner eine Bestimmung von $\frac{\mu}{\varepsilon} v^2$ nach der Gleichung $\frac{\mu}{\varepsilon} v^2 = 2\mathfrak{E} \cdot l$, wobei für $\mathfrak{E} \cdot l$ die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode eingesetzt wird. Es wird also bei Anwendung dieser (in der Literatur häufig Schustersche Gleichung genannten) Beziehung die Annahme gemacht, daß die Elektronen ihre ganze kinetische Energie dem Potentialgefälle der Entladung verdanken. Wenn nun auch durch mehrere Untersuchungen (z. B. Malassez [33], Lerp [36]) die strenge Gültigkeit jener Energiegleichung wahrscheinlich gemacht ist, so sind doch Bedenken gegen ihre Anwendung bei Präzisionsmessungen nicht von der Hand zu weisen (Bestelmeyer [37], Thomson, Electr. through gases 2. Aufl. p. 128). Diese Schwierigkeit wurde nun vermieden durch eine Anordnung von Lenard [10] und Kaufmann [6], in der beschleunigende oder verzögernde longitudinale Felder Verwendung finden. Die Elektronenstrahlen durchlaufen den Potentialfall V' und hierauf ein zweites longitudinales Feld $l \cdot \mathfrak{E}_1$ bzw.

$l \cdot \mathfrak{E}_2$, wodurch sie im ganzen die Geschwindigkeit v_1 bzw. v_2 erhalten. Zwei Messungen der magnetischen Ablenkung ergeben

$$\frac{\mu}{\varepsilon} v_1 = \frac{\mathfrak{H}_1}{\varrho_1}$$

$$\frac{\mu}{\varepsilon} v_2 = \frac{\mathfrak{H}_2}{\varrho_2},$$

wobei nun die Energiegleichungen gelten:

$$\frac{\mu}{\varepsilon} v_1{}^2 = 2\,V' + 2 \cdot \mathfrak{E}_1\, l$$

$$\frac{\mu}{\varepsilon} v_2{}^2 = 2\,V' + 2 \cdot \mathfrak{E}_2\, l.$$

Aus diesen vier Gleichungen kann man v_1, v_2 und V' eliminieren und sich so von allen Annahmen darüber frei machen, ob V' identisch ist mit dem Potentialfall zwischen Kathode und Anode; eine Fehlerquelle allerdings, die übrigens auch bei allen Ablenkungsbeobachtungen auftritt, bleibt dabei bestehen, nämlich die Verzögerung, die ein Elektron beim Durchgang durch ein Gas erfährt (Bestelmeyer [35], vgl. auch Seeliger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1911, 1094).

3. Transversales magnetisches Feld und direkte Messung der kinetischen Energie.

Thomson [4] hat versucht, neben der magnetischen Ablenkung direkt die kinetische Energie eines Elektrons zu bestimmen. Die Messung der von einem Elektronenstrahl von N Teilchen transportierten Elektrizitätsmenge lieferte $N \cdot \varepsilon = E$, die Messung der kinetischen Energie mit einer Thermosäule $\mu v^2 \cdot N = 2\,Q$, woraus sich $\frac{\mu}{\varepsilon} v^2 = \frac{2\,Q}{E}$ ergibt.

Die Methode, welche wohl einer weiteren Ausarbeitung fähig ist, setzt allerdings voraus, daß alle Elektronen, die auf die Thermosäule fallen, dort ihre ganze kinetische Energie abgeben, ebenso daß alle Elektronen ihre Ladung dem Auffangezylinder mitteilen. Während sich das letztere nun mit einem hinreichend engen und langen Auffangezylinder mit sehr großer Annäherung erreichen läßt, ist erstere Annahme ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht zu erfüllen; nach den Versuchen von Gehrcke[1]) wird nämlich ein nicht unbeträchtlicher Bruchteil der auf eine Metallfläche auffallenden Elektronen lediglich mit einem mehr oder minder großen Geschwindigkeitsverlust reflektiert.

1) Gehrcke, Ann. d. Phys. 8, 81, 1902.

4. Transversales magnetisches Feld und direkte Messung der Geschwindigkeit.

Wiechert [12] ist es gelungen, die Geschwindigkeit der unter bestimmten Bedingungen erzeugten Kathodenstrahlen direkt zu messen, indem er die Strahlen der Ablenkung zweier elektrischer Felder aussetzte, die in bekanntem Abstand hintereinander lagen und synchron ihre Richtung wechselten; bemerkt sei, daß in letzter Zeit Hammer[1]) dieselbe Methode weiter ausgearbeitet und zur Messung der Geschwindigkeit von Kanalstrahlen verwendet hat. Eine Kombination des so ermittelten Wertes von v mit einer Messung der magnetischen Ablenkung liefert dann in bekannter Weise die spezifische Ladung.

IV. Magnetische und elektrische Felder.

Für eine den heutigen Anforderungen entsprechende Präzisionsmessung kommen bis jetzt nur die beiden Methoden in Betracht, welche die Wirkung elektrischer und magnetischer Felder benutzen. Auch unter diesen ist in neuester Zeit wegen weiter unten zu besprechender Fehlerquellen eine weitere Auslese eingetreten, da die Kombination eines longitudinalen elektrischen mit einem transversalen magnetischen Feld die beste Aussicht auf die Erzielung eines möglichst einwandfreien Resultates bietet. Im folgenden sei neben der Konstruktion und Ausmessung magnetischer Felder jedoch auch die transversaler elektrischer etwas eingehender besprochen.

1. Magnetische Felder.

Während fast alle älteren Arbeiten von inhomogenen Feldern Gebrauch machten, ist man in den neuesten Arbeiten (Bestelmeyer, Classen, Gehrcke und v. Wogau) bemüht gewesen, möglichst homogene Felder zu benutzen; bei Verwendung solcher fallen verschiedene Komplikationen und damit Fehlerquellen fort, die bei der Erreichung größter Genauigkeit störend sind.

Verwendet man inhomogene Felder, so treten in der Gleichung für $\frac{\mu}{\varepsilon} v$ an Stelle der konstanten Feldkraft $\mathfrak{H}$ kompliziertere Ausdrücke. So ergibt sich an Stelle des einfachen Ausdruckes für die magnetische Ablenkung im Falle eines homogenen Feldes $\mathfrak{H}$ von der „wirksamen" Länge l

1) Hammer, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **13**, 955, 1911.

$$\delta = \frac{\mu v}{\varepsilon \mathfrak{H}}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{l^2 \varepsilon^2 \mathfrak{H}^2}{\mu^2 v^2}}\right)$$

bzw. für kleine Ablenkungen

$$\delta = \frac{l^2}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{v}$$

der folgende Ausdruck (Kaufmann [6])

$$\delta = \frac{\varepsilon}{\mu v} \cdot \int_0^l dx \cdot \int_0^x \mathfrak{H}\, dx.$$

Beschränkt man sich nicht auf so kleine Ablenkungen, daß man das Quadrat der Neigung der abgelenkten Bahn gegen die unabgelenkte im Vergleich zu 1 vernachlässigen kann, so erhält man folgende komplizierte Näherungsformel, die von Simon [11] und auf einem etwas kürzeren Wege von Malassez [33] abgeleitet wurde:

$$\delta' = \delta \cdot \left\{1 - \delta^2 \frac{\int_0^l dx \cdot \left\{\int_0^x \mathfrak{H}\, dx\right\}^2}{\left[\int_0^l dx \int_0^x \mathfrak{H}\, dx\right]^3}\right\}^{\frac{1}{2}},$$

worin δ die experimentell gemessene Ablenkung, δ' der in der Formel für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ an Stelle der Ablenkung für den Fall eines homogenen Feldes eingehende Ausdruck ist.

Es ist also die genaue Kenntnis des relativen Feldverlaufes erforderlich, um die in diesen Ausdrücken auftretenden Integrale auswerten zu können; ist jener bekannt, so findet man die Integrale durch eine numerische Integration (z. B. Becker [24], Simon [11], Lerp [36]); einen etwas anderen Weg hat Kaufmann [26] eingeschlagen; er stellt den experimentell ermittelten Feldverlauf dar durch einen analytischen Ausdruck und zwar durch die ersten vier Glieder einer Potenzreihe, deren Koeffizienten geeignet gewählt werden, und kann dann die Integration direkt ausführen [1]).

Um nun den relativen Feldverlauf zu finden, kann man verschieden vorgehen. Am einfachsten ist es, aus den Dimensionen des Feldes

1) Es sei hier noch eine für orientierende Messungen sehr praktische direkte Methode erwähnt, die Thomson (Phil. Mag. **18**, 844, 1909) angegeben hat. Der Kraftlinienfluß durch eine dreieckige Induktionsschleife wird ballistisch gemessen und liefert direkt den Wert des Doppelintegrals $\int_0^l dx \int_0^x \mathfrak{H}\, dx$.

(Abmessungen, Windungszahl usw.) das Feld zu berechnen (z. B. Kaufmann [5]). Da jedoch die geringsten Unregelmäßigkeiten in der Wickelung große Abweichungen zwischen dem wirklichen und dem errechneten Feldverlauf bedingen (man vgl. z. B. die Fig. 6 bei Gehrcke und v. Wogau [34, II]), ist diese Methode wenig zuverlässig; nur bei einer mit äußerster Sorgfalt gewickelten Spule, wie z. B. in der von Bestelmeyer [37] beschriebenen und weiter unten noch ausführlicher besprochenen, sind derartige Fehler zu vermeiden. In den meisten Fällen wurde daher das Feld mit einem Indikator punktweise abgetastet und so der relative Feldverlauf erperimentell bestimmt. Dabei sind zwei verschiedene Methoden in Anwendung gekommen. Einmal kann man einen Indikator an verschiedene Punkte des Feldes bringen und die jeweils dort herrschende Feldstärke bestimmen; als Indikator dient eine empfindlich aufgehängte Magnetnadel (z. B. bei Lerp [36], Malassez [33]) oder eine kleine Induktionsspule, die um 180^0 im Felde gedreht wird (Kaufmann [26]), oder die ruht und beim Kommutieren des Feldes einen ballistischen Ausschlag gibt. Bei Verwendung einer Magnetnadel können Fehler dadurch entstehen, daß sich das magnetische Moment der Nadel mit der Feldkraft ändert (Becker [24]); man kann dies vermeiden, wenn man die Magnetnadel lediglich als Nullinstrument benutzt, indem man die zu messende Feldstärke jeweils kompensiert durch das Feld einer außerhalb aufgestellten Hilfsspule und die für den Fall der Kompensation in der zu messenden und in der Hilfsspule fließenden Ströme vergleicht (Lerp [36]). Zu wesentlich genaueren Resultaten führt eine zweite Methode der relativen Feldmessung, bei der zwei in geeigneter Weise gekoppelte Indikatoren benutzt werden; der eine bleibt stets an derselben Stelle, etwa in der Mitte der Spule, während der andere von Punkt zu Punkt verschoben werden kann und so direkt die Differenz bzw. das Verhältnis der Feldstärken gegen den Ort der ruhenden Spule zu messen erlaubt. Im Prinzip wurde diese Methode bereits von Paschen [1]) angegeben. Zu Präzisionsmessungen fand sie Anwendung bei Gehrcke und v. Wogau [34] und bei Bestelmeyer [37]. Gehrcke und v. Wogau benutzten zwei rationell konstruierte kleine Induktionsspulen gegeneinander geschaltet im Galvanometerkreis; die eine liegt dauernd im Innern einer Standardspule, während die andere in dem zu messenden Feld verschoben werden kann. Durch einen Vergleich der Ströme in beiden Spulen erhält man entweder das Verhältnis der Feldstärken an den Orten der

---

1) Paschen, Phys. Zeitschr. 6, 371, 1905.

beiden Indikatoren, oder, falls man die beiden Magnetisierungsströme geeignet abgleicht und das Galvanometer als Nullinstrument benutzt, deren Differenz. Bestelmeyer arbeitet nach derselben Methode, nur sind bei ihm beide Indikatoren, der eine ruhend, der andere beweglich, in dem auszumessenden Feld untergebracht. Die Spulen waren gegeneinander geschaltet, so daß der ballistische Ausschlag direkt die Differenz der Feldstärken ergab. Die Genauigkeit der Methode ist, wie noch bemerkt sei, derart, daß sich Felddifferenzen von weniger als 0,1 Promille des Wertes beobachten lassen. Der Vollständigkeit halber sei hier endlich noch eine Differenzmethode von Becker [24] erwähnt, bei der die elektrodynamische Wirkung des Feldes auf zwei drehbare, von demselben Strom durchflossene Bifilarspulen zur Messung benutzt wird.

Zur absoluten Bestimmung der Feldstärke wurden die verschiedensten Methoden benutzt. Auch hier ist es weniger günstig, die Stärke des Feldes aus den Spulendimensionen zu berechnen, wie dies z. B. Kaufmann [6], Simon [11], Bestelmeyer [28] getan haben, da man nur bei außerordentlich gleichmäßig gewickelten Spulen zu genauen Resultaten kommen kann. Am zuverlässigsten ist der Vergleich des zu bestimmenden Feldes mit einem genau bekannten Standard, wobei im allgemeinen dieselben Methoden wie bei der relativen Feldmessung in Anwendung kommen; als Standard dient entweder das Feld einer bekannten Spule, welches dem zu messenden überlagert wird (z. B. Kaufmann [26], Wolz [32], Lerp [36]) oder eine Induktionsspule von bekannter Windungszahl im Innern des unbekannten Feldes (Becker [24]). Da die Standardspule durch Rechnung geeicht werden muß, so treten, falls man eine solche mit vielen Windungen benutzt, dieselben Schwierigkeiten auf wie bei einer direkten Berechnung des Feldes. Am zuverlässigsten ist es wohl, als Normale nur eine Windung eines stromdurchflossenen Leiters zu benutzen, also etwa einen einfachen kreisförmigen Leiter (Classen [29]) oder das bekannte Helmholtzsche Stromviereck, welches Gehrcke und v. Wogau ihrer absoluten Feldmessung zugrunde legten; besonders letzteres ist wegen der Möglichkeit genauester Justierung als Normale geeignet.

Was endlich die Konstruktion homogener Felder betrifft, so ist deren Herstellung mit großen Schwierigkeiten verknüpft, sobald große Homogenität (auf weniger als 1 Promille) in einem ausgedehnteren Bereich (von etwa 10 cm) verlangt wird. Mit Hilfe der von Helmholtz angegebenen konischen Doppelspule konnten Gehrcke und v. Wogau [34] ein Feld herstellen, das auf eine Strecke von 6 cm

auf 0,1 Promille, auf eine Strecke von 16 cm noch auf 1 Promille homogen war. Neuerdings ist es Bestelmeyer [37] gelungen, nach einer schönen Methode ein Feld von etwa derselben Konstanz zu konstruieren. Eine mit denkbar größter Sorgfalt gewickelte Spule (Länge 69 cm, Radius 14 cm, 18 Windungslagen) ist an ihren Enden mit zwei Zusatzspulen von geeigneten Dimensionen versehen, welche die Streufelder kompensieren und die Spule so gewissermaßen in ihrer Wirkung einer solchen von sehr großer Länge gleich machen; bemerkt sei hier auch, daß sich zwischen einer direkten Bestimmung des relativen Feldverlaufs und den durch Rechnung erhaltenen Werten nur sehr geringe Differenzen ergaben, die beträchtlich unter 1 Promille blieben. Endlich sei hier noch ein Kunstgriff erwähnt, den Bestelmeyer [35] anwandte, um mit einem möglichst homogenen Feld arbeiten zu können; ein an sich schon jedenfalls ziemlich gleichförmiges Feld von axialer Symmetrie wurde dadurch in seiner Wirkung einem ideal homogenen näher gebracht, daß man die infolge der Feldwirkung kreisförmige Bahn der zu untersuchenden Kathodenstrahlen zusammenfallen ließ mit einer der senkrecht zur Achse liegenden Zonen konstanter Feldkraft.

2. Elektrische Felder.

Wesentlich ungünstiger als bei den magnetischen Feldern liegen die Verhältnisse bei den elektrischen, soweit diese transversal, also zu Ablenkungszwecken verwendet werden. Im Inneren bis nahe an die Enden der zu ihrer Erzeugung dienenden Kondensatoren ist die Feldstärke zwar konstant; an beiden Kondensatorenden schließen sich jedoch Streufelder an, deren Struktur und Wirkung nur schwer zu erkennen ist. Nach der bekannten, von Kirchhoff und Maxwell gegebenen Methode lassen sich zwar die Streufelder aus den Dimensionen der Kondensatoren berechnen [1]), doch stets nur für den Fall rein elektrostatischer Felder; bei einer praktischen Anwendung selbst im höchsten Vakuum werden diese jedenfalls deformiert werden und zwar in einer der heutigen Theorie noch unzugänglichen Weise (Kaufmann [26], Malassez [33]). Speziell mit der Wirkung der Streufelder hat sich eingehend Bucherer [30] beschäftigt und ist auf Grund theoretischer Überlegungen zu einer Methode gekommen, ihre Wirkung zu berücksichtigen. Ist das Ende des Kondensators von der Ebene, in welcher die Ablenkung beobachtet wird, um die Strecke a entfernt, so wirkt

1) Für Platten, deren Dicke klein ist gegenüber ihrem gegenseitigen Abstand.

ein Streufeld so, als ob diese Strecke um den Bruchteil p zu verkürzen wäre, wobei sich p berechnen läßt. Wolz [32] hat die Größe von p experimentell dadurch bestimmt, daß er Messungen für zwei verschiedene Werte von a anstellte; unter Zugrundelegung z. B. der Lorentzschen Theorie erhält man dann (z = magnetische Ablenkung der Strahlen nach Verlassen des Kondensators, in dem nach der Methode der gekreuzten Felder Kompensation eintrat)

$$\frac{\varepsilon}{\mu_0} = \frac{2vz}{[(a_1 - p)^2 + z^2]\,\mathfrak{H}} \cdot \operatorname{tg} \operatorname{arc} \sin \beta$$
$$\frac{\varepsilon}{\mu_0} = \frac{2vz}{[(a_2 - p)^2 + z^2]\,\mathfrak{H}} \cdot \operatorname{tg} \operatorname{arc} \sin \beta,$$

woraus sich $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ und das Korrektionsglied p berechnen lassen. Ferner ergab sich eine Kontrolle für die Richtigkeit der Buchererschen Betrachtung dadurch, daß sich für Kondensatoren mit verschiedenem p (z. B. $p = 0{,}350$ und $p \doteq 0{,}562$) derselbe Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ ergab. Der Wert von p, d. h. das Streufeld, wurde bei den benutzten Kondensatoren dadurch verschieden gemacht, daß die den Kondensator bildenden versilberten Glasplatten in wechselnder Weise auch auf den Stirnflächen versilbert wurden.

Empirisch läßt sich der Feldverlauf in den Kondensatoren wegen ihrer kleinen Dimensionen und aus Mangel an einem geeigneten Indikator nicht bestimmen. Kaufmann [26] versuchte eine derartige experimentelle Bestimmung an einem 29 fach ähnlich vergrößerten Modell seines Kondensators durchzuführen, das er mit einem drehbar aufgehängten kleinen Silberspiegel abtastete; ein derartiges Vorgehen liefert jedoch nur die Kenntnis des rein elektrostatischen Feldes, da bei Gegenwart von Ionen (bzw. Elektronen) im Kondensator eine geometrische Ähnlichkeitstransformation nicht mehr gültig ist.

Die Kondensatoren werden gebildet (z. B. Bucherer [30], Wolz [32], Bestelmeyer [28]) von optisch ebenen Glasplatten, die durch zwischengelegte Quarz- oder Glasplättchen von bekannter Dicke getrennt und oberflächlich versilbert sind; Kaufmann [26] verwandte eben geschliffene Metallplatten in der gleichen Weise. Die Potentialdifferenz zwischen den Platten läßt sich für kleinere Spannungen nach den bekannten Methoden der Kompensation gegen eine Normale genau bestimmen; für höhere Werte der angelegten Spannung muß man (wie auch bei der Verwendung starker longitudinaler Felder) zu elektrometrischen Messungen oder solchen aus der Funkenschlagweite (etwa

nach Müller[1]) greifen. Auch kann man dann keine Batterien mehr als Spannungsquellen verwenden, sondern ist auf Elektrisiermaschinen angewiesen, wobei man sich durch angeschaltete Kapazitäten und Spitzenwiderstände gegen Inkonstanz einigermaßen schützen kann.

Zum Schluß seien hier noch einige Worte über die Messung der Magnetisierungsströme, Potentialdifferenzen und der Ablenkungen gesagt. Die Magnetisierungsströme, die in allen Arbeiten ungefähr die Größenanordnung von 5 Amp. hatten, lassen sich bis auf 0,1 Promille messen und konstanthalten; Potentialdifferenzen kann man, soweit sie von Batterien geliefert werden und einige Tausend Volt nicht überschreiten, nach den bekannten Kompensationsmethoden (Zurückführung auf eine Strommessung) innerhalb desselben Bereichs festlegen; benutzt man höhere Spannungen und Influenzmaschinen, so treten naturgemäß größere Fehler auf; die Messungen lassen sich ausführen mit der Cremieuschen elektrodynamischen Wage, durch Funkenschlagweiten und mit dem Müllerschen Zeigerelektrometer; sie dürften jedoch kaum genauer als etwa 0,5 Proz. sein.

Die Ablenkung kann bestimmt werden durch Beobachtungen des leuchtenden Spaltbildes oder des dunklen Schattens eines in den Strahlengang gebrachten Drahtes auf einem Fluoreszenzschirm, wie dies z. B. Kaufmann, Simon u. a. getan haben, oder durch direkte photographische Fixierung (Bucherer, Classen u. a., Expositionszeiten bis zu mehreren (70) Stunden), wobei sich sich die Lage des Bildes auf weniger als 0,05 mm genau bestimmen läßt. Eine direkte Einstellung auf den Rand des (bei weniger hohem Vakuum) leuchtenden Strahles hat Bestelmeyer [35] benutzt und gibt die Genauigkeit der Einstellung auf etwa 0,01 mm an. Die folgende Methode endlich, den Ort des abgelenkten Strahles oder eines Schattenbildes mit einem geeignet dimensionierten Aufhänger elektrisch zu bestimmen, wurde zwar noch nicht angewendet, ist jedoch wahrscheinlich geeignet, große Genauigkeit der Einstellung zu geben.

V. Die Präzisionsarbeiten.

Zum Schluß sei noch eine kurze Besprechung der Arbeiten gegeben, die auf große Genauigkeit Anspruch machen. Die einzelnen Besprechungen sind eingeteilt in eine kurze Darlegung der benutzten Methode, eine Beschreibung der Felder und ihrer Ausmessung und die

1) Müller, Ann. d. Phys. 28, 585, 1909.

Angabe konstruktiver Einzelheiten, der Dimensionen der Apparatur, der erreichten Genauigkeit usw.

1. Elektrische und magnetische Ablenkung.

Kaufmann 1906 (26).

Die Methode: Die zu untersuchenden, von einem Körnchen Radiumbromid ausgehenden Strahlen werden der Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes gleichzeitig unterworfen, deren Kraftlinien zusammenfallen, so daß also die durch sie hervorgerufenen Ablenkungen senkrecht aufeinander stehen. Da die von dem Präparat ausgesandten Strahlen nicht homogen sind, so erhält man auf der zur Ablenkungsbeobachtung dienenden photographischen Platte eine kontinuierliche Kurve, die durch Kommutieren des elektrischen Feldes symmetrisch zu der Geraden mit der elektrischen Ablenkung null verdoppelt wird; als Nullinie für die magnetischen Ablenkungen dient eine Gerade, die senkrecht zu jener zu denken ist, und zwar durch einen auf der Platte von den unbeeinflußten γ-Strahlen markierten Punkt. Aus der magnetischen und elektrischen Ablenkung x und y kann man $\frac{\varepsilon}{\mu}$ und das zugehörige v bestimmen und damit unter Zugrundelegung einer der Theorien für die Variabilität der Masse $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ finden. Die Gleichungen für die Ablenkungen sind

$$x = \frac{\varepsilon}{\mu_0} \cdot \frac{M}{c} \cdot \frac{1}{\Phi(\beta)}$$

$$y = \frac{\varepsilon}{\mu_0} \cdot \frac{E}{c^2} \cdot \frac{1}{\beta^2 \Phi(\beta)},$$

worin M und E die „wirksamen" Felder sind. So ist z. B. (und ein ähnlicher Ausdruck ergibt sich für E)

$$M = \int_{x_0}^{x_1} dx \int_{x_0}^{x} \mathfrak{H}\, dx - \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} dx \int_{x_0}^{x} \mathfrak{H}\, dx,$$

x_0 und x_1 geben die Lage des Feldes, x_2 die der photographischen Platte an.

Die Felder: Das magnetische Feld bestand aus permanenten Lamellarmagneten von nahezu 30 cm Schenkellänge und war in dem für die Versuche in Betracht kommenden Bereich auf etwa 2 % homogen; relative Feldmessung auf ca. $\pm$ 2 Promille durch eine um 180^0 im Feld drehbare Induktionsspule; absolute Feldmessung durch dieselbe

Spule nach einer Eichung im Innern einer rechnerisch bekannten Standardspule (mittlerer Radius 10,47 + 0,02 cm, Windungszahl 100), Genauigkeit $\pm$ 6 Promille, Feldstärke ungefähr 140 Gauß. Die Auswertung der Feldintegrale erfolgte analytisch durch eine Darstellung des relativen Feldverlaufs in der Form $\mathfrak{H} = a + bx + cx^2$, der Fehler des Integralwertes wird auf etwa 5 Promille veranschlagt.

Das elektrische Feld wurde gebildet von zwei eben geschliffenen Messingplatten (Länge 1,5 cm), welche durch vier Quarzplättchen von 0,1243 $\pm$ 0,0001 cm Dicke getrennt waren. Relativer Feldverlauf empirisch bestimmt an einem 29 fach vergrößerten Modell (Fehler der Messung 2,2 Promille, Fehler im Feldintegral etwa 5 Promille); wegen der endlichen Dicke der Kondensatorplatten ergaben sich zwischen dem so bestimmten und dem nach Maxwell-Kirchhoff berechneten Feldverlauf Abweichungen bis zu einigen Prozenten. Die Potentialdifferenz zwischen den Platten betrug ungefähr 3000 Volt, Fehler etwa 1 Promille; die wirksame Potentialdifferenz konnte durch Kommutieren auf das Doppelte gesteigert werden.

Einzelheiten der Ausführung: Die Ablenkungen wurden bestimmt durch Ausmessung der Photogramme auf einem Abbeschen Komparator, sie betrugen nur Bruchteile eines Zentimeters und konnten bis etwa auf $^8/_{1000}$ mm genau bestimmt werden. Der Abstand der Platte vom geometrischen Ende der Felder betrug ca. 25 mm, der der Platte vom Ausgangspunkt der Strahlen ca. 45 mm.

Als Resultat ergab sich der Wert $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}878 \cdot 10^7$.

Bestelmeyer 1907. (28)

Die Methode: Untersucht wurden die sekundären Kathodenstrahlen, welche von einer Metallplatte bei Röntgenbestrahlung ausgingen. Die Strahlen durchliefen ein magnetisches und ein elektrisches Feld mit aufeinander senkrecht stehenden Kraftlinien, deren Intensitäten so gewählt sind, daß Kompensation eintritt. Dies ist der Fall (für Teilchen von der Geschwindigkeit v), wenn

$$\varepsilon \cdot \mathfrak{E} - \varepsilon \cdot v \cdot \mathfrak{H} = 0.$$

Nachdem die Strahlen so, ohne abgelenkt zu sein, die gekreuzten Felder verlassen haben, werden sie von dem allein weiter reichenden magnetischen in eine Schraubenlinie vom Radius $r = \frac{\mu}{\varepsilon} \frac{v}{\mathfrak{H}}$ gebogen. Die Methode erfordert also für jede Geschwindigkeit der (inhomogenen) Strahlen eine besondere Messung, da bei gegebenen Feldstärken nur für eine Geschwindigkeit Kompensation eintritt.

Die Felder: Das magnetische Feld wurde erzeugt von einer Spule mit rechteckigem Querschnitt (Länge 76 cm), welche nur eine Lage möglichst gleichmäßig gewickelten Drahtes in 179 Windungen trug. Absolute Feldbestimmung durch Rechnung aus den Spulendimensionen, Korrektion wegen der Wirkung des Erdfeldes. Der relative Feldverlauf wird nicht näher angegeben, so daß das Feld jedenfalls als genügend homogen betrachtet wurde.

Das elektrische Feld bestand aus zwei versilberten, optisch ebenen Glasflächen (Länge 7 cm), deren Abstand ($0{,}0580 \pm 0{,}0001$ cm) durch vier zwischengelegte Spiegelglasplättchen gewahrt wurde. Die Potentialdifferenz betrug 160—320 Volt und wurde in der üblichen Weise mit dem Kompensationsapparat bestimmt.

Einzelheiten der Ausführung. Die Ablenkung wurde gemessen durch Ausmessung des direkten Photogramms (Expositionszeit 90 min); die Ablenkungen betrugen ungefähr 2 cm bei einem Abstand von 6 cm der Platte vom Ende des Kondensators. Als Wert für $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ ergab sich $1{,}71 - 1{,}73 \cdot 10^7$ nach den verschiedenen Theorien, Fehler 1—2 Proz.

Bucherer 1909. (30)

Die Methode ist dieselbe wie die von Bestelmeyer benutzte. Ein Fortschritt ist darin zu sehen, daß Bucherer gleichzeitig für alle im Strahl (von Radiumfluorid) vorkommenden Geschwindigkeiten die Kompensation und Messung ausführen konnte. Es wurde dies dadurch erreicht, daß sich die Strahlenquelle im Zentrum des aus kreisförmigen Scheiben gebildeten Kondensators befand, und daß auf diese Weise bei gleicher elektrischer Ablenkung nun auch schräg gegen die magnetischen Kraftlinien fliegende Teilchen untersucht werden konnten. Die Bedingung für Kompensation ist nun

$$\varepsilon \cdot \mathfrak{E} - \varepsilon \cdot v \cdot \mathfrak{H} \cdot \sin \alpha = 0,$$

so daß also für jedes v ein Winkel α existierte, für den Kompensation stattfand.

Die Felder. Das magnetische Feld lieferte ein rechteckiges Solenoid (103 : 22,5 : 14,5 cm) mit zwei Windungslagen von je etwa 10 Windungen pro Zentimeter. Absolute Feldmessung durch Vergleich mit einer Standardspule (136 Windungen auf Marmorkranz von 20,6 cm Radius), die rechnerisch bekannt war, und deren Feld zur Kompensation der zu messenden diente; Feldstärke ca. 100 Gauß, zeitlich konstant auf 1 Promille; als Nullinstrument diente dabei ein kleiner drehbar aufgehängter Magnet.

Das elektrische Feld bestand aus zwei versilberten Glasplatten von 5 cm Radius und 5 mm Dicke, deren Abstand (0,25 mm, Fehler 1 Promille) durch 4 Quarzplättchen gewahrt wurde. Die Dicke der Plättchen wurde bestimmt mit einer, zu einem Tasthebel umgestalteten empfindlichen Wage. Potentialdifferenz ca. 600 Volt. Besonders untersucht wurde die Wirkung der Streufelder und der nicht kompensierten Strahlen. Es sei hier auf eine Diskussion zwischen Bucherer und Bestelmeyer (31) über diesen Punkt hingewiesen.

Einzelheiten. Die Fixierung der Ablenkung geschah auf einem konzentrisch zur Begrenzung des Kondensators gelegten Film (Expositionszeiten bis zu 70 Stunden) im Abstand von 4 cm vom Kondensatorrand; die Ablenkungen waren im Maximum etwa 15 mm und konnten auf 0,1 mm abgelesen werden. Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}763 \cdot 10^7$, geschätzter Fehler 0,5 Proz.

Wolz 1909. (32)

Die Methode ist genau dieselbe wie die von Bestelmeyer. Wesentlich ist eine experimentelle Bestimmung der Wirkung des Streufeldes und eine damit verbundene Prüfung der Theorie von Bucherer (vgl. S. 42).

Die Felder. Das magnetische Feld war dasselbe wie das von Bucherer benutzte und wurde auch in derselben Weise ausgemessen. Zu bemerken ist, daß der Einfluß des Erdmagnetismus durch Doppelmessungen eliminiert werden konnte.

Das elektrische Feld bildeten zwei optisch ebene versilberte Glasplatten (50 mm : 30 mm : 5 mm), deren Abstand durch vier Quarzplättchen von 0,25 (0,25048) mm Dicke gegeben war; die Quarzplättchen waren dieselben wie die von Bucherer benutzten, der gemessene Wert der Dicke weicht um ein Promille von dem Buchererschen ab. Die Potentialdifferenz lieferten 320 Akkumulatoren, die durch Vergleich mit einem Westonelement geeicht waren.

Einzelheiten. Der Abstand der photographischen Platte vom Kondensatorrand war 4 und 5 cm (Fehler ca. 0,3 Promille), die Ablenkungen etwa 1 cm; Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}7674 \cdot 10^7$, Fehler angegeben zu $\pm$ 1,5 Promille.

2. Magnetische Ablenkung und longitudinales elektrisches Feld.

Simon 1899. (11)

Die Methode. Nach dem Vorgange von Kaufmann hat Simon

eine Bestimmung der spezifischen Ladung durchgeführt. Die Strahlen erhalten ihre Geschwindigkeit zwischen der Kathode und Anode einer Entladungsröhre und werden dann der Ablenkung durch ein magnetisches Feld unterworfen. Zur Berechnung der Ablenkung in dem inhomogenen Felde dient eine Erweiterung der nur für kleine Ablenkungen gültigen Formel (vgl. S. 38); da diese jedoch voraussetzt, daß bis zur Anode die Strahlen noch keine Ablenkung erlitten haben, daß also dort $\frac{dz}{dt} = 0$ ist ($z \perp$ Strahlrichtung x), wird durch den folgenden Kunstgriff die Wirkung des magnetischen Streufeldes über die Anode hinaus unschädlich gemacht. Durch eine einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß die Bedingung $\frac{dz}{dt} = 0$ (für den Ort $x = 0$ der Anode) gleichwertig ist mit der Bedingung, daß

$$\int_{\text{Kathode}}^{\text{Anode}} \mathfrak{H}\, dx = 0 .$$

Es wird, um dieser Bedingung zu genügen, aus dem empirisch ermittelten Feldverlauf diejenige Stellung der Anode aufgesucht — und zwar einfach durch graphische Auswertung des obigen Integrals für verschiedene Stellungen —, für welche das Feldintegral, genommen zwischen Anode und Kathode, verschwindet.

Die Felder. Das magnetische Feld lieferten zwei auf Zinkblech gewickelte Spulen von 14 cm Durchmesser und 40 cm Länge, die sich gegenüberstanden. Relative Feldmessung durch die Ausschläge eines kleinen Magneten. Absolute Feldmessung durch Ausrechnung aus den Spulendimensionen und durch Vergleich mit dem Felde eines einfachen Kreisstromes (Abweichung 1,2 Proz.).

Das longitudinale Feld wurde erzeugt zwischen der scheibenförmigen Kathode (Durchmesser 9 mm), der im Abstand von etwa 20 cm die Anode gegenüberstand. Diese bestand aus einem Metallrohr (Länge 5,5 cm, Weite ca. 1 cm), an dessen Ende ein Metallfaden als schattenbildendes Objekt quergespannt war und das sich in ein weiteres Metallrohr bis zum Fluoreszenzschirm fortsetzte. Die Spannungsdifferenz betrug 5000—11000 Volt, erzeugt durch eine Influenzmaschine und gemessen mit einem Braunschen Elektrometer. Die richtige Lage der Anode gegen das magnetische Feld wurde, wie schon gesagt, empirisch bestimmt und zwar so, daß die einer unrichtigen Orientierung entsprechenden Fehler 0,1 Proz. nicht überschritten.

Einzelheiten der Anordnung. Auf einem Kreidefluoreszenzschirm im Abstand von etwa 13 cm hinter dem Draht wurde die Lage des Schattenbildes bestimmt (Ablenkung ca. 1 cm). Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}865 \cdot 10^7$, höchste Abweichung der einzelnen Beobachtungen 0,43 Proz., geschätzter mittlerer Fehler etwa 0,3 Proz.

Becker 1905. (24)

Die Methode. Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei Simon; als Stromquelle diente jedoch nicht wie bei diesem eine Influenzmaschine, sondern ein Induktorium, welches homogene Strahlen lieferte. Dies wurde erreicht durch Verwendung eines geeigneten Unterbrechers, einer in Quecksilber tauchenden Stahlnadel, die durch einen Schlag eingetaucht und von einer Feder sogleich wieder herausgezogen wurde. Die Größe der primär beschleunigenden Potentialdifferenz (V_0) wurde eliminiert durch die Anwendung beschleunigender und verzögernder sekundärer Felder (V_1 V_2), so daß sich aus zwei simultanen Messungen ergab (z = magnetische Ablenkung)

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\, z_{1,2}^2\,(V_0 - V_{1,2})}{\mathfrak{J}_{1,2}^2 \left(\int\limits_0^{x_0} dx \int\limits_0^{x} \mathfrak{H}\, dx\right)^2}\,.$$

Die Felder. Das magnetische Feld lieferten zwei Spulen, deren Dimensionen nicht näher angegeben sind. Relativer Feldverlauf durch Beobachtung der Drehung zweier kleinen Bifilarspulen infolge der elektrodynamischen Wirkung des Feldes. Absolute Feldbestimmung nach derselben Methode unter Benutzung von vier verschiedenen Drehspulen von bekannter Windungsfläche (Fehler 0,5 Proz., Feldstärke ca. 7 C.G.S.).

Die elektrischen Felder von der Größenordnung von 12000 Volt lieferte eine Influenzmaschine; gemessen wurden dieselben durch ein Kelvinsches statisches Hochspannungsvoltmeter, das mit Hochspannungsbatterie und mit Funkenschlagweiten geeicht war (Schwankungen um 300 Volt).

Einzelheiten. Die Ablenkungen von Bruchteilen eines Zentimeters wurden photographisch fixiert und konnten auf etwa 3 Proz. genau bestimmt werden. Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}8 \cdots 10^7$; Fehler so gering, daß er auf diese erste Stelle keinen Einfluß haben kann.

Classen 1908. (29)

Die Methode. Classen bestimmte $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ aus dem Radius des

Kreises, welchen die Kathodenstrahlen in einem homogenen Magnetfeld durchlaufen, und aus der Potentialdifferenz zwischen der als Strahlenquelle dienenden Wehneltkathode und einer zugleich als Diaphragma dienenden Anode. Die Anordnung war so getroffen, daß die Strahlen in demselben Teil des homogenen Feldes entstanden, der dann zur Ablenkung benutzt wurde. Da es sich bei dieser Methode darum handelte, einen Durchmesser und nicht etwa eine Sehne des Bahnkreises zu messen, also darum, daß die Strahlen die Anodenebene und die Ebene der photographischen Platte senkrecht trafen, waren besondere Vorsichtsmaßregeln nötig. Eine rein geometrische Betrachtung, nach welcher alle Strahlen, welche die Anode innerhalb eines kleinen Streukegels um die Normale zur Anodenebene verlassen, sich auch wieder nahezu in dem anderen Endpunkt des entsprechenden Durchmessers vereinigen, behebt die Schwierigkeiten einer genauen Justierung.

Die Felder. Das Feld lieferte eine Doppelspule (nach Helmholtz) von 28 cm Radius und ungefähr 1800 Windungen; das Feld wurde auf seine Homogenität jedoch nicht besonders untersucht. Absolute Feldmessung durch Rechnung und durch Kompensation durch das Feld des Kreisstromes einer im Innern koaxial aufgestellten Tangentenbussole (Differenz der beiden Bestimmungen 4 Promille); als endgültiger Wert wurde das Mittel aus beiden Resultaten genommen.

Das elektrische Feld wirkte zwischen dem Platinglühblech einer Wehneltkathode und einem im Abstand von etwa 1 mm ihm gegenüberstehenden größeren Platinblech, welches durch ein Loch von 0,5 mm Weite den Strahlen den Durchtritt gestattete. Die Potentialdifferenz zwischen beiden betrug etwa 1000 Volt, der Glühstrom der Wehneltkathode etwa 2 Amp.

Einzelheiten der Ausführung. Der Durchmesser der kreisförmigen Strahlenbahn wurde festgelegt durch die Lage des Austrittspunktes der Strahlen und der auf einer kreisringförmigen photographischen Platte erzeugten Schwärzungsstreifen. Dabei wurde durch 6, jeweils um 60^0 voneinander abstehende Aufnahmen eine Kontrolle für richtige Justierung der Anordnung in sich in gewissem Sinne gegeben (Fehler in der Durchmesserbestimmung etwa 2 Promille, Durchmesser ca. 3,6 cm). Das Vakuum war zwischen 0,002 und 0,004 mm Hg. Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}776 \cdot 10^7$, Fehler auf einige Promille geschätzt.

Lerp 1911. (36)

Die Methode ist dieselbe wie die von Simon, da es sich um eine möglichst exakte Nachprüfung von dessen Arbeit handelte; des-

halb war auch die Anordnung der von Simon benutzten möglichst nachgebildet.

Die Felder. Das Magnetfeld von denselben Dimensionen wie bei Simon wurde relativ ausgemessen mit einem kleinen Magnetometer, das jedoch, um Fehlerquellen infolge Änderungen des magnetischen Momentes zu vermeiden, als Nullinstrument diente (Kompensation durch das Feld einer zweiten außerhalb aufgestellten Spule). Fehler der relativen Feldmessung 0,4 Proz. Absolute Feldmessung durch Vergleich mit einer Standardspule (Doppelspule nach Helmholtz, Durchmesser 20 cm, Windungszahl je 50), deren Feld durch Rechnung bestimmt wurde; Fehler 0,2 Proz. Die graphische Auswertung der Integrale wird auf 0,1 Proz. richtig angenommen.

Das elektrische Feld wurde gemäß der Simonschen Bedingung justiert (Fehler 1,2 Proz.), die Potentialdifferenz von etwa 10000 Volt war bestimmt durch ein Braunsches Elektrometer (Fehler 0,3 Proz.).

Einzelheiten der Ausführung. Die Ablenkungen und Dimensionen der Röhre waren dieselben wie bei Simon. Es sei hier auf eine eingehende Diskussion aller, zum Teil im Wesen der Simonschen Methode begründeter Fehlerquellen hingewiesen, unter denen besonders die Divergenz der Strahlen (Bestelmeyer, Phys. Zeitschr. 9, 760, 1908) hervorzuheben ist. Als endgültiges Resultat ergab sich für $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ der Wert $1{,}72 \cdot 10^7$ mit einem Fehler von im Maximum 3 Proz.

Bestelmeyer 1911. (35)

Die Methode. Es werden Kathodenstrahlen, durch eine Wehneltkathode erzeugt, in einem homogenen Feld zu einem Kreis gebogen und der Radius dieses Kreises gemessen; und zwar geschieht dies im Gegensatz zu den früheren Arbeiten, welche die Bahnkurve stets nur durch drei Punkte (bzw. einen Punkt und eine Tangente) festlegten, durch die Bestimmung von 6, jeweils um 60^0 voneinander abstehender Punkte.

Die Felder. Das Magnetfeld lieferte ein zylindrisches Solenoid von 26,6 cm Durchmesser und 68,7 cm Länge, das in einer anderen Arbeit (37) ausführlich beschrieben ist (Feldstärke 11 Gauß). Das elektrische Feld zwischen der Wehneltkathode und einer Blende im Abstand von etwa 5 cm betrug etwa 870 Volt und konnte bis auf $\pm$ 0,2 Promille gemessen und konstant gehalten werden; berücksichtigt werden muß dabei noch der Potentialfall längs des Wehneltschen Glühbleches, der etwa 1,5 Volt betrug.

Einzelheiten der Anordnung. Der Wehneltstrahl bewegte sich nicht genau in einem Kreise, sondern wegen der Bremsung in dem durchstrahlten Gase in einer spiraligen Kurve; seine Lage wurde bestimmt durch direkte Beobachtung des leuchtenden Strahlrandes im Mikroskop; nach Abzug einer von der Exzentrizität der Strahlenbahn herrührenden Korrektion konnte der Radius (etwa 8 cm) bis auf 0,1 mm festgestellt werden. Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1{,}776 \cdot 10^7$.

Charlottenburg, Februar 1912.

(Eingegangen 10. Februar 1912.)

Über die Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen in Gasen.

Von A. Becker.

Mit 11 Figuren.

Die nähere Verfolgung der lange bekannten Erscheinung, daß bei Regen und an Wasserfällen die normale positive Luftelektrizität in negative übergeht, hat Lenard im Jahre 1892 zur Auffindung einer bis dahin nicht erkannten Elektrizitätsquelle geführt, die sich nicht nur für das Verständnis gewisser meteorologischer Erscheinungen als wichtig erwies, sondern auch von besonderer physikalischer Bedeutung war durch den Hinweis auf neue Äußerungen einer offenbaren Kontaktwirkung zwischen Flüssigkeiten und Gasen.

Die Untersuchung ging aus von der Feststellung der Unabhängigkeit der Elektrizitätserregung der Wasserfälle von äußeren Faktoren und führte zu der Erkenntnis, daß die Ursache jener Erregung lediglich in dem Auffallen des Wassers auf ein Hindernis zu sehen ist. Die Variation der fallenden Flüssigkeit und des umgebenden Gases zeigte weiterhin, daß ganz allgemein das Auftreffen von Flüssigkeitstropfen oder in Tropfen zerfallener Flüssigkeitsstrahlen auf ein Hindernis zu einer Elektrizitätsentwicklung führt derart, daß die Flüssigkeit elektrische Ladung eines Vorzeichens erhält, während das Gas mit entgegengesetzter Ladung von der Stelle des Auffallens entweicht. Durch eingehende Analyse des Vorgangs konnte Lenard nachweisen, daß die notwendige Bedingung für das Auftreten der Erscheinung darin besteht, daß flüssige Oberfläche in einem Gase rasch verschwindet. Darnach war zu vermuten, daß das beobachtete Phänomen nicht lediglich auf den hier zunächst studierten Tropfenfall beschränkt sein, sondern allgemein in allen Fällen auftreten dürfte, wo rasches Verschwinden flüssiger Oberflächen stattfindet.

Solche Fälle wurden denn auch bald mehrfach durch die Untersuchungen von Holmgren bekannt, der zuerst als ein besonderes Beispiel namentlich auch den Nachweis der späterhin vielfach verfolgten Elektrizitätsentwicklung beim Zerplatzen von Gasblasen an einer Flüssigkeitsoberfläche erbrachte. Ein anderer Fall fand sich in der beim Zerreißen oder Zerstäuben von Flüssigkeiten in Gasen auftretenden Elektrisierung, die vornehmlich in neuerer Zeit nähere Betrachtung erfahren hat und zweifellos ebenfalls in einer den Zerreißungsprozeß begleitenden Oberflächenverringerung ihre Ursache haben wird, im Gegensatz zu der vielfach in der Literatur zu findenden unklaren Annahme, welche das Zerreißen der Oberfläche unmittelbar für die Elektrizitätsentwicklung verantwortlich macht.

Auch die Elektrizitätserregung, welche zum Teil schon lange vor Kenntnis des gegenwärtigen Phänomens bei chemischer und später auch bei elektrolytischer Gasentwicklung aus Flüssigkeiten beobachtet worden ist, scheint restlos als Folge rascher Oberflächenänderungen verständlich zu werden und es ist weiterhin nicht unwahrscheinlich, daß auch Fälle der Elektrizitätsentwicklung bei gewissen trockenen chemischen Reaktionen als Oberflächeneffekte gedeutet werden könnten.

Einen besonderen Fall beständiger Oberflächenerneuerung bildet der Verdampfungsprozeß. Die aus anderen Gesichtspunkten hervorgegangenen, zum Teil schon sehr alten, zum Teil aber auch erst in neuester Zeit durchgeführten Untersuchungen der Frage nach dem

Einfluß der Verdampfung auf die Elektrizitätszerstreuung gewinnen hierdurch neues Interesse.

Entsprechend der bereits von Lenard gegebenen und den bis jetzt bekannten Tatsachen sich widerspruchsfrei fügenden einfachen Deutung als Folge unmittelbarer Kontaktwirkung zwischen Flüssigkeit und Gas aufgefaßt, besitzen diese neuen Erscheinungen die besondere Bedeutung, daß sie die alte und gerade neuerdings für das Verständnis einer Reihe verschiedener Phänomene nicht unwichtige Frage nach der Entstehung von Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Gasen und Flüssigkeiten oder festen Körpern[1]) neu zu behandeln gestatten. Material hierzu liefern in erster Linie diejenigen Untersuchungen, welche die Abhängigkeit der Größe und des Richtungssinns der Elektrizitätserregung von der Natur der zusammenwirkenden Substanzen zum Gegenstand haben. Wertvoll ist insbesondere die Wahl einfacher, homogener Substanzen, wie sie etwa in Quecksilber und den Amalgamen gegeben sind. Das einseitige Studium der auftretenden Flüssigkeitsladung allein vermag indes in dieser Hinsicht meist kein vollständiges Bild zu geben. Erforderlich ist vielmehr jeweils die eingehende Betrachtung der auftretenden Gaselektrisierung. Ihr Studium ist namentlich unerläßlich in den nicht seltenen Fällen, in denen das Gas gleichzeitig Ladungen beider Vorzeichen erhält, wofür ein erstes Beispiel im Jahre 1903 von Kaehler bei Kochsalzlösungen gefunden wurde. Besonderes Interesse besitzen daneben die Eigenschaften der Träger der Gasladung, deren Untersuchung geeignet ist, unsere Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen allgemein zu erweitern.

Erhöhtes Interesse gewinnt das gegenwärtige Erscheinungsgebiet dadurch, daß es neue Wege eröffnet, die wichtige, noch ungelöste Frage nach der primären Ursache der den Kontakt heterogener Körper begleitenden Ausbildung einer Potentialdifferenz aufzunehmen. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial ist in dieser Hinsicht allerdings noch keiner direkten Auswertung zugänglich. Die auf Grund bereits naheliegender, aus anderen Erscheinungsgebieten entnommener Vorstellungen hierfür bestimmt gewählte Fragestellung dürfte aber wohl zu einer Prüfung dieser Vorstellungen führen können. Es wird hierauf am Schlusse des Berichts noch näher einzugehen sein, ebenso wie auf die bis jetzt erkannten Beziehungen der neuen Kenntnis zu anderen Erscheinungsgebieten.

---

1) Sofern diese dem Flüssigkeitsstrahl als Hindernis dienen; vgl. Ib.

Literaturverzeichnis [1]).

a) Originalarbeiten.

1. M. Maclean u. M. Goto, Elektrisierung der Luft durch Wasserstrahlen. Phil. Mag. (5) **30**, 148, 1890.
2. P. Lenard, Über die Elektrizität der Wasserfälle. Wied. Ann. **46**, 584, 1892.
3. J. Elster u. H. Geitel, Notiz über Wasserfallelektrizität. Wied. Ann. **47**, 496, 1892.
4. J. J. Thomson, Über Tropfenelektrizität. Phil. Mag. (5) **37**, 341, 1894.
5. H. Usener, Über die Elektrizitätsentwicklung durch Flüssigkeitsstrahlen. Diss. Bonn 1895, 41 S.
6. K. Kaehler, Über die durch Wasserfälle erzeugte Leitfähigkeit der Luft. Diss. Kiel 1903 u. Ann. d. Phys. **12**, 1119, 1903.
7. A. Becker, Über Quecksilberfallelektrizität und den Kontakteffekt zwischen Metallen und Gasen. Ann. d. Phys. **29**, 909, 1909.
8. J. J. Lonsdale, Die durch auffallendes Quecksilber erzeugte Leitfähigkeit. Phil. Mag. (6) **20**, 464, 1910.

---

9. K. Wesendonk, Einige Versuche über die sogenannte Wasserfallelektrizität. Wied. Ann. **51**, 353, 1894.
10. H. A. Wilson, Über den Einfluß gelöster Substanzen und einer Elektrisierung auf die Neubildung von Wolken. Phil. Mag. (5) **45**, 454, 1898.
11. C. Barus, Ionisierung von Wasserkernen. Sill. J. **15**, 105, 1903.
12. A. S. Eve, Die Leitfähigkeit der Atmosphäre über dem Ozean. Phil. Mag. (6) **13**, 248, 1907.
13. A. S. Eve, Leitfähigkeitserzeugung durch Zerstäuben. Phil. Mag. (6) **14**, 382, 1907.
14. J. C. Pomeroy, Über das Vorherrschen der negativen Elektrisierung beim Zerstäuben. Phys. Rev. **27**, 492, 1908.
15. G. C. Simpson, Über die Elektrizität des Regens und ihren Ursprung bei Gewittern. Phil. Trans. A. **209**, 379, 1909.
16. L. Bloch, Ionisation durch Zerstäuben von Flüssigkeiten. C. R. **150**, 967, 1910.

---

1) Die Arbeiten sind nach der Zugehörigkeit ihres hauptsächlichen Inhalts zu den oben genannten Abschnitten in Gruppen geordnet und innerhalb dieser Gruppen in chronologischer Folge verzeichnet. Bei gleichzeitiger Zugehörigkeit einer Arbeit zu mehreren Gruppen findet jedoch keine wiederholte Aufzählung statt.

Die in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen im Text verweisen auf die fortlaufenden Nummern des Verzeichnisses.

17. O. Trübi, Über Wasserfallelektrizität. Als Diss. Heidelberg der Fakultät vorgelegt Febr. 1912.

---

18. K. A. Holmgren, Über die Elektrizitätsentwicklung beim Kontakt von Luft und Wasser. Mém. de la société physiograph. de Lund, séances du 12 avril 1893 et du 14 nov. 1894, gedruckt Juni 1895.
19. Lord Kelvin, M. Maclean u. A. Galt, Elektrisierung von Luft und anderen Gasen beim Durchperlen durch Wasser und andere Flüssigkeiten. Proc. Roy. Soc. London **57**, 335, 1895.
20. R. Fischer, Über die Elektrizitätserregung bei dem Hindurchgang von Luftblasen durch Wasser. Wien. Ber. **111**, IIa, 1013, 1902.
21. J. J. Thomson, Über die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Luft, welche bei deren Durchgang durch Wasser hervorgebracht wird. Cambr. Proc. **11**, 505, 1902.
22. J. J. Thomson, Versuche über induzierte Aktivität in Luft und über die elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die durch Wasser hindurchgegangen sind. Phil. Mag. (6) **4**, 352, 1902.
23. F. Himstedt, Über die Ionisierung der Luft durch Wasser. Ann. d. Phys. **12**, 107, 1903 u. Phys. Ztschr. **4**, 482, 1903.
24. K. Wolf, Über den Ursprung der Elektrisierung beim Sprudeln der Luft durch Flüssigkeiten. Diss. Kiel 1903, 38 S.
25. D. Pacini, Über die Elektrisierung, welche durch Luft hervorgebracht wird, die durch Wasser hindurchperlt, das durch verschiedene Substanzen verunreinigt ist. Atti Acc. dei Linc. (5) **13**, 559, 1904.
26. D. Pacini, Über die Elektrisierung durch Sprudelung und den elektrischen Widerstand der durchsprudelten Lösungen. Atti Acc. dei Linc. (5) **13**, 617, 1904.
27. U. Piva, Einfluß des Gebläsedrucks bei der Elektrisierung von reinem Wasser und einigen Säure- und Salzlösungen beim Hindurchperlen von Luft. Atti Acc. dei Linc. (5) **13**, 2. Sem., 19, 1904.
28. L. Bloch, Über die Ionisierung der Luft durch Sprudeln. C. R. **145**, 54, 1907.
29. De Broglie, Über die Ionisierung durch Sprudeln. C. R. **145**, 172, 1907.
30. L. Bloch, Bemerkung hierzu. C. R. **145**, 317, 1907.
31. De Broglie u. L. Brizard, Ionisation beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten und chemische Wirkungen. C. R. **150**, 969, 1910.
32. De Broglie, Über die Ionisierung der Gase durch mechanische Zerteilung von Flüssigkeiten; aktive und inaktive Substanzen. C. R. **150**, 1115, 1910.

---

33. Lavoisier u. Laplace, Mém. de l'Acad. des Sc. 1782.
34. W. Hankel, Über die bei einigen Gasentwicklungen auftretenden Elektrizitäten. Wied. Ann. **22**, 387, 1884.
35. J. Enright, Über Elektrisierungen beim Kontakt von Gasen und Flüssigkeiten. Phil. Mag. (5) **29**, 56, 1890.

36. J. S. Townsend, Über Elektrizität in Gasen und die Bildung von Wolken in geladenen Gasen. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 244, 1897.
37. J. S. Townsend, Elektrische Eigenschaften von frisch dargestellten Gasen. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 345, 1897 u. Phil. Mag. (5) **45**, 125, 1898.
38. E. Villari, Über den elektrischen Zustand der elektrolytischen Zersetzungsprodukte des Wassers und über die Kondensation der Wasserdämpfe durch Funken. Rend. R. Acc. delle Szienze Napoli 1897.
39. W. Kösters, Über die elektrische Ladung elektrolytisch frisch hergestellter Gase. Wied. Ann. **69**, 12, 1899.
40. De Broglie u. L. Brizard, Über die physikalischen Ursachen der Elektrizitätserregung bei chemischen Reaktionen. C. R. **148**, 1596, 1909.
41. G. Reboul, Chemische Reaktionen und Ionisation. C. R. **149**, 110 1909 u. **151**, 311, 1910.
42. De Broglie u. L. Brizard, Chemische Reaktionen und Ionisation der Gase. C. R. **149**, 923, 1909; Le Radium **7**, 164, 1910.
43. L. Bloch, Chemische Wirkungen und Ionisation durch Zerstäubung. C. R. **188**, 1599, 1904; **149**, 278, 1909 u. **150**, 694, 1910.
44. R. T. Lattey, Die Ionisation elektrolytischen Sauerstoffs. Phil. Mag. (6) **18**, 26, 1909.

45. Buff, Lieb. Ann. **89**, 1854.
46. L. J. Blake, Über Elektrizitätsentwicklung bei der Verdampfung und über die elektrische Neutralität des von ruhigen elektrisierten Flüssigkeitsflächen aufsteigenden Dampfes. Wied. Ann. **19**, 518, 1883.
47. Exner, Wien. Ber. **93**, 222, 1886.
48. G. Schwalbe, Über das elektrische Verhalten der von elektrisierten Flüssigkeiten aufsteigenden Dämpfe. Wied. Ann. **58**, 500, 1896.
49. H. Pellat, Elektrizitätsverlust von elektrisiertem Wasser durch Verdunstung. C. R. **128**, 169, 1899; Journ. de Phys. (3) **8**, 253, 1899 u. L'éclair. électr. **18**, 481, 1899.
50. G. Schwalbe, Über die experimentellen Grundlagen der Exnerschen Theorie der Luftelektrizität. Ann. d. Phys. **1**, 294, 1900.
51. H. Beggerow, Elektrizitätszerstreuung durch Verdampfung von Flüssigkeiten. Diss. Freiburg 1901, 49 S.
52. A. Gallarotti, Über die Zerstreuung durch Verdunstung elektrisierter Flüssigkeiten. Rend. R. Acc. dei Linc. **17**, 709, 1908.
53. W. Kolhörster, Über anormale elektrische Zerstreuung in Zylinderkondensatoren bei Anwesenheit von Wasser. Anhang der Diss. Halle 1911.

54. E. Aselmann, Über Elektrizitätsträger, die durch fallende Flüssigkeiten in Luft erzeugt werden. Diss. Kiel 1906, 69 S. u. Ann. d. Phys. **19**, 960, 1906.
55. A. Becker, Zur Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen: Über die Träger der Quecksilberfallelektrizität. Ann. d. Phys. **31**, 98, 1910.
56. L. Bloch, Untersuchungen über die chemischen Wirkungen und die

durch Sprudeln hervorgerufene Ionisation. Ann. de chim. et de phys. (8) **23**, 92, 1911.

57. G. Quincke, Über die Fortführung materieller Teilchen durch strömende Elektrizität. Pogg. Ann. **113**, 513, 1861.
58. F. B. Kenrick, Die Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Ztschr. phys. Chem. **19**, 625, 1896.

b) Zusammenfassende Arbeiten.

59. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase. 1906.
60. L. Bloch, Untersuchungen über die chemischen Wirkungen und die durch Sprudeln hervorgerufene Ionisation. Ann. de chim. et de phys. (8) **22**, 370 u. 441, 1911; **23**, 92, 1911.

A. Experimentelle Untersuchungen.

Kapitel I.

Elektrizitätsentwicklung durch auffallende Tropfen (Flüssigkeitsfallelektrizität).

a) Fallversuche mit Wasser in Luft.

1. Es ist lange bekannt, daß Wasserfälle die Luft in ihrer Umgebung mit negativer Elektrizität beladen. Diese Erscheinung ist, wie zuerst von Lenard [2] festgestellt und von Elster und Geitel [3] bestätigt worden ist, unabhängig vom Erdpotentialgefälle, dessen Wirkung auf das zerstiebende Wasser man sie vordem glaubte zuschreiben zu müssen. Es war daraus auf eine innere Ursache der Elektrizitätserregung zu schließen und diese vermutlich in dem Auffallen des Wassers zu suchen, da die Stärke der Luftelektrisierung, wie die Beobachtungen zeigten, sich ganz nach der Heftigkeit richtete, mit der das Wasser fiel.

Man mußte darnach erwarten, die Erscheinung im Laboratorium reproduzieren und auf diesem Wege dem Verständnis näher bringen zu können.

Dies führte zu den wichtigen Untersuchungen Lenards [2], die grundlegend wurden für das ganze Studium des neuen Erscheinungsgebiets. Durch sie zeigte sich zunächst, daß in allen Fällen Wasserstrahlen, die auf Wasser oder einen benetzbaren Körper auftreffen, negative Elektrizität in der umgebenden Luft erregen. Die Erscheinung wird besonders deutlich bei Benutzung

intensiver Wasserstrahlen. Sie ist dann leicht mit dem Tropfkollektor zu verfolgen, der zum Elektrometer führt (Fig. 1). Läuft dieser zunächst allein, so wird unabhängig von der Beschaffenheit der umgebenden Hülle eine mit der Zeit fortschreitende, kleine negative Aufladung beobachtbar, die auf eine schwache negative Elektrisierung der Luft durch die Eigenwirkung des Tropfers hinweist. Eine erste Andeutung hierfür fanden bereits Maclean und Goto [1] bei Verwendung des Tropfkollektors zur Ermittlung des elektrischen Zustandes einer abgeschlossenen Luftmenge, ohne daß sie das Phänomen aber weiter verfolgten. Tritt nun aus R ein intensiver Wasserstrahl aus, so zeigt

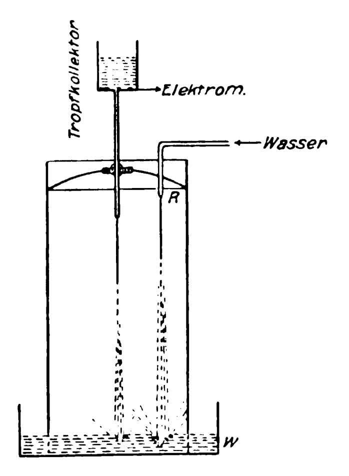


Fig. 1.

sich sofort eine wesentliche Steigerung der negativen Elektrisierung der Luft; wie stark dieselbe ist, hängt jedoch ganz davon ab, wie der Strahl im Gasometer auffällt.

Je höher die Wanne W anfänglich schon gefüllt ist, d. h. je tiefer die Wasserschicht, auf die der Strahl fällt, desto geringer ist die Wirkung. Ist die Wanne anfänglich leer, so daß der Strahl zuerst auf den benetzten Boden auffällt, so zeigt sich die Wirkung außerordentlich vermehrt. Sie nimmt dann wieder ab in dem Maße, als sich die Wanne mehr und mehr mit Wasser füllt.

Auch die Länge des Strahls und seine Auffallgeschwindigkeit sind von erheblichem Einfluß. Kurze Strahlen, die bereits auf ein Hindernis treffen, bevor sie in Tropfen zerfallen sind, entwickeln

nur sehr schwache Elektrizität; ihre Wirkung wächst mit zunehmender Länge etwa in dem Maße, als sie zunehmende Zerteilung in Tropfen erfahren. Ebenso führt zunehmende Auffallgeschwindigkeit zu gesteigerter Wirkung (vgl. auch I 5).

Diese Verhältnisse sind mit Benutzung der gleichen Versuchsweise in einer späteren Arbeit auch von Usener [5] für den Fall des Auftreffens von Wasserstrahlen und einzelner Tropfen auf eine benetzte Scheibe studiert worden. Auch er findet zunehmende Wirkung mit wachsender Fallhöhe bei konstant gehaltener Druckhöhe. Während die Zunahme bei einzeln fallenden Tropfen über alle untersuchten Fallhöhen verfolgbar war, näherte sich aber bei Strahlen die Wirkung einem Maximalwert, der bei weiterer Steigerung der Fallhöhe nicht mehr zunahm. Usener glaubte aus letzterem Ergebnis auf Unabhängigkeit der Wirkung von der Endgeschwindigkeit der Tropfen schließen und zur Erklärung des anfänglichen Anstiegs annehmen zu müssen, daß der die Elektrizitätserregung veranlassende Vorgang eine gewisse Zeit — entsprechend einer gewissen Fallhöhe — zu seiner vollen Ausbildung benötige. Diese Zeit sollte nach seiner Deutung des abweichenden Verhaltens einzelner Tropfen bei letzteren eine wesentlich größere sein. Man dürfte indes auch unabhängig von einer solchen, fürs erste jedenfalls noch nicht als notwendig erscheinenden Vorstellung die genannten Beobachtungen in Übereinstimmung mit den Lenardschen Angaben durch die Annahme deuten können, daß bei den relativ schwachen Strahlen die kleinen Tröpfchen derselben wohl schon bei geringen Fallhöhen sehr nahe ihre konstante Endgeschwindigkeit erreicht hatten [1]), während dies bei den relativ größeren einzeln fallenden Tropfen innerhalb der eingehaltenen Grenzen des Versuchs jedenfalls noch nicht der Fall war (vgl. auch I 5).

2. Staubgehalt der Luft ist unwesentlich für das Auftreten der Luftelektrisierung. Da fast alle festen Körper in Berührung mit Wasser negativ elektrisch werden, war von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es der Staub der Luft sein könnte, der von fallendem Wasser elektrisiert wird. Die Lenardschen Versuche zeigen demgegenüber, daß sorgfältig von Staub befreite Luft ganz ebensolche Elektrisierung erhält wie gewöhnliche Luft. Absichtlich starke Verunreinigung der Luft aber — etwa durch Rauch oder eine brennende Flamme — vermag zu einer wesentlichen Erhöhung der auftretenden

1) Vgl. P. Lenard, Wied. Ann. **30**, 224, 1887 u. Meteorol. Ztschr. **21**, 249, 1904; A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 863, 1907.

Wirkung zu führen. Es ist indes keine notwendige Annahme, daß Rauch oder Flammengase die Erregung der Elektrizität begünstigen, sondern es genügt zur Erklärung des höheren Ansteigens der Luftpotentiale die Wirkung jener Verunreinigungen, die Elektrizität in der Luft zu konservieren. Während beispielsweise nach Abstellen des Strahls bei gewöhnlicher Luft das Potential in 16 Minuten von 6,2 auf 0,2 Volt sank, brauchte es bei rauchhaltiger Luft 112 Minuten, um von derselben Ausgangshöhe nur auf 1,0 Volt zu fallen.

Auch der Wasserstaub ist nicht Träger der auftretenden Luftelektrizität. Dies zeigt sich schon daraus, daß der von intensiven Strahlen erzeugte Wasserstaub die elektrische Ladung nach Abstellen des Strahls sehr vielfach überdauert. So konnte in einem Versuch z. B. nach 38 Minuten keine Ladung mehr nachgewiesen werden, während die Anwesenheit von Wasserstaub bis etwa 27 Stunden nach Abstellen des Strahls noch nachweisbar blieb. Bei starkem Zerstäuben von Strahlen läßt sich auch eine teilweise lokale Trennung der elektrisierten Luft und der Mehrzahl der gebildeten Wasserstäubchen ausführen und dadurch eine getrennte Messung der jeweiligen Ladungen ermöglichen. Dabei findet sich, daß der Wasserstaub in allen Fällen positiv elektrisch ist, also die entgegengesetzte Ladung der Luft besitzt. Daraus ist zu schließen, daß es die Luft selbst ist, welche durch herabfallendes Wasser elektrisiert wird. Es war dies seinerzeit wohl der erste Fall des Nachweises der Elektrisierung eines Gases, unabhängig von fremden Bestandteilen in demselben.

Von großem Einfluß auf den Effekt ist die Reinheit des Wassers. Darauf wird in einem folgenden Abschnitt, in welchem die Variation der Flüssigkeit zusammenfassend betrachtet werden soll, näher einzugehen sein. Für die gegenwärtigen Untersuchungen sei deshalb durchweg destilliertes Wasser vorausgesetzt.

3. Nach Kenntnis der wichtigsten Bedingungen für das Auftreten der Luftelektrisierung mußte es von Wert sein, den elektrischen Zustand des Wassers zu untersuchen. Die zu diesem Zweck von Lenard zunächst benutzte Versuchsanordnung ist die folgende (Fig. 2):

Der aus der Tropfröhre R austretende Wasserstrahl fällt nach Durchlaufen eines bestimmten Fallwegs in das Blechgefäß E. Dieses steht auf Siegellackstützen und ist mit dem Elektroskop oder Elektrometer verbunden in der Absicht, die Ladungen zu messen, welche das etwa im Herabströmen elektrisierte Wasser ihm mitteilt. Da die Anordnung aber in dieser Form als Tropfkollektor wirkt, der dem Auffangegefäß dauernd eine durch die Umgebung der Zerfallsstelle des

Strahls in jedem Tropfen induzierte Elektrizitätsmenge zuführen und dadurch den gesuchten Effekt verschleiern würde, wurde der obere Teil des Strahls mit einer Metallröhre umgeben und diese durch eine kleine Spannung dauernd so hoch aufgeladen, daß der Einfluß der Umgebung auf den Strahl nahezu kompensiert wurde. Sehr schwache Strahlen, von denen auch keine merkliche Luftelektrisierung zu erwarten war, führten dann dem Gefäß E keine wesentliche Ladung zu. Wurden aber stärkere Strahlen benutzt, so zeigte sich sofort eine wachsende Ansammlung **positiver Ladungen** in E.

Diese Aufladung ist bei konstant gehaltener Strömung besonders groß, solange der Boden des Sammelgefäßes noch nicht wesentlich mit

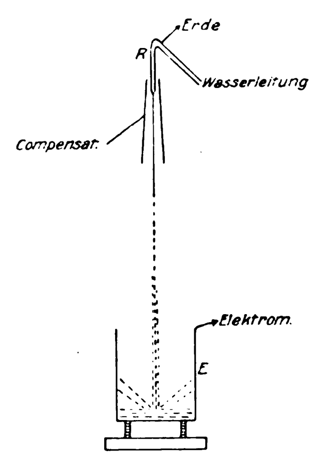


Fig. 2.

Wasser bedeckt ist. Sie nimmt ab in dem Maße, als sich der Boden mehr und mehr mit Wasser bedeckt, dies aber nur bis zu solchen Tiefen, bis zu welchen Luftblasen vom Strahl unter die Wasseroberfläche getrieben werden. Die Verringerung der Ausbeute scheint danach ihre Ursache lediglich in dem Hinabtreiben von Luftblasen zu haben.

Zunehmende Strahllänge steigert in allen Fällen die aufgesammelte positive Ladung.

Der Vergleich dieser Zusammenhänge mit den zuvor für die Luftelektrisierung gewonnenen Ergebnissen zeigt einen vollständigen Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen. Jeder Faktor, der die Luftelektrisierung begünstigt, steigert auch die Ladung des Wassers und

umgekehrt. Es ist daraus zu schließen, daß bei dem Vorgang der Elektrizitätserregung Luft und Wasser in gleichem Maße beteiligt sind derart, daß die Luft eine bestimmte Quantität negativer und das Wasser jeweils eine gleich große Quantität positiver Elektrizität erhalten, die nach stattgefundener Scheidung einzeln nachweisbar werden.

4. Es bleibt darnach die Untersuchung der Frage nach dem Ort, an dem diese Scheidung stattfindet. Lenard hat sich hierfür

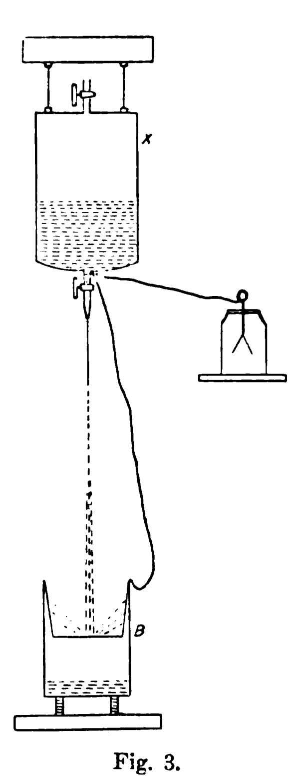


Fig. 3.

einer veränderten Versuchsanordnung bedient, welche die Erscheinung in allen ihren Einzelheiten einwandfrei zu übersehen gestattet und vor allem auch jeden Einfluß einer Tropfkollektorwirkung des Strahls ausschließt.

Das Tropfgefäß X ist ebenso wie das Auffangegefäß B isoliert und beide sind miteinander metallisch verbunden und zum Elektrometer geführt. Jede durch Tropfkollektorwirkung im oberen System indu-

zierte Ladung wird hier jeweils durch die entsprechende entgegengesetzte Aufladung des unteren Systems kompensiert. Das Gesamtsystem wird dann nur die durch innere Ursachen dem Wasser mitgeteilten Ladungen anzeigen, diese aber in ihrem vollen Betrag ohne jeden Verlust — abgesehen von möglichen kleinen Verlusten durch unten zersprühendes Wasser —, während die Luft mit ihrer eventuellen Ladung frei abströmen kann.

Die Ingangsetzung des Wasserstrahls führt auch bei dieser Anordnung zu kräftiger positiver Aufladung des Gesamtsystems, während in der umgebenden Luft negative Ladung nachweisbar wird. Beide Ladungen können noch wesentlich — bis auf das Doppelte — gesteigert werden, wenn ein Luftstrom derart über die Mündung des strahlauffangenden Behälters geblasen wird, daß eine kräftige Ventilation des letzteren stattfindet. Wird dagegen das Auffangegefäß durch einen übergelegten Deckel mit kleiner Öffnung so weit verschlossen, daß gerade noch der Wasserstrahl ungestört eintreten kann, während die Luft am Austritt verhindert ist, so findet nur eine geringfügige Aufladung des Gesamtsystems statt. Für das Auftreten intensiver Ladungen ist also eine Trennung von Luft und Wasser wesentlich. Beim letzterwähnten Versuch blieb offenbar die gesamte negativ elektrische Luft im Behälter und kompensierte die positive Elektrizität des Wassers. Hiernach wird auch die früher erwähnte Abnahme der Wirkung mit zunehmender Wassertiefe im Auffangegefäß verständlich. Sie ist dahin zu deuten, daß offenbar die Ladung der in das Wasser hinabgeführten Luft zur Kompensation eines Teiles der Wasserelektrizität verbraucht wurde.

Eine solche Kompensation wird um so intensiver auftreten, je größer die Beweglichkeit der Träger der elektrischen Luftladung ist. Eine erste Andeutung für die Größe dieser Beweglichkeit läßt sich aus den Beobachtungen der zeitlichen Abnahme der Luftelektrisierung nach Abstellen des Strahls gewinnen. Wie entsprechende Messungen Lenards zeigen, sinkt die Ladung nach 2 Minuten auf etwa $^1/_5$, nach 20 Minuten bereits auf $^1/_{70}$ des unmittelbar nach Abstellen des Strahls vorhandenen Werts. Eingehendere Messungen dieser Art sind später von Kaehler [6] ausgeführt worden, der die elektrisierte Luft durch ein Wattefilter hindurchsaugte und die an dasselbe abgegebene Luftladung maß. Dabei zeigte sich, daß die aufgesammelte Ladung sehr stark zunahm mit gesteigerter Luftgeschwindigkeit, so daß also um so mehr Ladung nachweisbar blieb, je weniger dieselbe Zeit hatte, infolge Diffusion ihrer Träger an das entgegengesetzt elektrisierte Wasser oder

die Wände des Erzeugungsraums zu verschwinden. Wurde die elektrisierte Luft erst einige Zeit nach Abstellen des Strahls abgesaugt, so sank die nachweisbare Ladung rasch, sie betrug nach 5 Minuten nur noch etwa $^1/_{10}$ des Anfangswerts. Auf die weitere Untersuchung der hier angedeuteten Beweglichkeit wird späterhin (VII.) näher einzugehen sein.

Wo aber findet nun die Elektrisierung der Luft und des Wassers statt? Es könnte dies entweder geschehen auf dem Fallweg des Strahls oder erst beim Auffallen desselben. Im ersteren Falle wäre aus dem Versuch mit bedecktem Gefäß zu schließen, daß der Strahl die auf seinem Wege elektrisierte Luft in das Gefäß mitführt. Eine solche Mitführung von Luft wird in der Tat durch alle Versuche angezeigt; es bleibt nur noch zu entscheiden, ob diese Luft bereits vor dem Auftreffen des Strahls elektrisiert ist. Die Beobachtung spricht gegen diese Annahme. Wird nämlich dem Strahl die mitgeführte Luft vor dem Eintritt in das bis auf eine kleine Öffnung bedeckte Gefäß dadurch entzogen, daß man einen kräftigen Luftstrom quer gegen die Strahlbahn richtet, so ändert dies nichts am beobachteten Effekt. Daraus folgt, daß die Luft und das Wasser erst beim Auffallen des Strahls elektrisch werden.

Hierfür spricht auch eine andere Erscheinung: Ein Strahl destillierten Wassers kann sehr verschiedene Wirksamkeit geben, wenn die Natur des Hindernisses, auf das er fällt, variiert wird. Während alle benetzbaren Körper gleiche Wirkung ergeben, macht sich bei unbenetzbaren oder sonstigen Körpern, welche den auftreffenden Tropfen ihre eigene unveränderte Oberfläche bieten, ein Einfluß ihrer Substanz geltend. Fällt ein Strahl destillierten Wassers beispielsweise auf konz. Kochsalzlösung, so geht die Elektrisierung der Flüssigkeit bis auf die Hälfte oder einen noch kleineren Bruchteil des beim Auffallen auf dest. Wasser beobachtbaren Wertes zurück. Würden Strahl und Luftstrom schon im Hinabfallen freie Ladungen erhalten, so wäre es schwer einzusehen, wie die Natur der Auffallfläche von so erheblichem Einfluß sein sollte. (Die eingehendere Betrachtung dieser Erscheinung siehe I 11.)

5. Ist durch Vorstehendes der Ort der Trennung der Elektrizitäten erkannt, so bedarf es noch einer Untersuchung der Frage nach dem Ort ihrer Erregung. Die nähere Verfolgung der Abhängigkeit der Erscheinung von der Länge des Fallwegs und der Endgeschwindigkeit und Größe der Tropfen gibt hierfür Anhaltspunkte. Von besonderem Wert sind diejenigen Versuche, bei denen durch Auffallen auf eine

benetzte Scheibe und künstliche Ventilation für annähernd vollständige Trennung der entwickelten Ladungen gesorgt ist. Auch ist von der Verwendung einzeln fallender Tropfen ein klareres Ergebnis zu erwarten als bei Benutzung von Strahlen. Mit der zuletzt erwähnten Anordnung läßt sich für diesen Fall, wie von Lenard gezeigt wird, folgendes feststellen:

1. Die Wirkung fallender Tropfen nimmt mit der Fallhöhe so lange zu, als eine Zunahme der Endgeschwindigkeit damit verbunden ist.

2. Bei gleicher Endgeschwindigkeit wächst die Wirkung verschiedener Tropfen mit deren Größe, wie es scheint annähernd proportional mit deren Oberfläche. (Für den Absolutwert der von einem Tropfen von 4,4 mm Durchmesser bei 6,8 m/sec Endgeschwindigkeit entwickelten Elektrizitätsmenge findet sich $0{,}89 \cdot 10^{-12}$ Coul.)

3. Eine bestimmte Wassermenge erzeugt beim Herabfallen um so mehr Wirkung, je größer die Anzahl der Tropfen ist, in die sie zerfällt, d. h. je größer die sich bildende freie Wasseroberfläche wird.

4. Während die unter 1. erwähnte zunehmende Wirkung wohl auf Begünstigung der Trennung der Elektrizitäten durch die Heftigkeit des Aufpralls zurückzuführen ist, deutet der unter 2. und 3. erwähnte Zusammenhang mit der Tropfengröße an, daß offenbar an der Oberfläche der Tropfen die Erregung der Elektrizitäten stattfindet.

5. Nimmt man die Beobachtung über den Einfluß der Natur des Strahlhindernisses dazu, so ist jene Folgerung dahin zu ergänzen, daß auch am Ort des Tropfenauffalls primäre Erregung stattfinden kann.

6. Für den Mechanismus der gesamten Erscheinung ergibt sich nach der mitgeteilten Erfahrung nach Lenards Vorstellung zu weiterer Prüfung das folgende Bild:

Die Oberfläche eines in Luft fallenden Wassertropfens ist — offenbar infolge Kontaktwirkung zwischen Wasser und Luft — Sitz einer bestimmten Elektrizitätsverteilung derart, daß im Wasser positive Ladung sich ansammelt und die den Tropfen unmittelbar umgebende Lufthülle die an Quantität gleiche negative Ladung erhält. Beim Auffallen des Tropfens auf ein Hindernis wird die so gebildete elektrische Doppelschicht infolge Verschwindens eines Teiles der freien Tropfenoberfläche mechanisch zerstört. Dies führt zu einer räumlichen Trennung der beiden Elektrizitäten, sobald die Oberflächenänderung und die nachfolgende Trennung der in Freiheit gesetzten Elektrizitäten in kürzerer

Zeit erfolgt, als sie die beiden Ladungen zu gegenseitiger Neutralisation benötigten.

Ebenso wie an der Tropfenoberfläche kann der Kontakt zwischen Luft und Strahlhindernis an der Oberfläche des letzteren zu einer Elektrizitätserregung führen, die ebenfalls freie Ladungen zu liefern vermag, sofern an der Auffallstelle der Tropfen freie Oberfläche am Hindernis verschwindet.

Eine Trennung der Elektrizitäten findet immer nur beim Verschwinden von Oberfläche statt. Eine Vergrößerung der Oberfläche führt nicht zum Auftreten freier Elektrizität.

b) Variation der Flüssigkeit und des Gases.

7. In verschiedenen Gasen nimmt die Elektrizitätsentwicklung fallenden Wassers verschiedene Werte an. Nach den Beobachtungen von Lenard ist die Wirksamkeit eines Wasserfalls in Leuchtgas etwa 0,86, in reinem Wasserstoff etwa 0,65 von der in Luft, wobei das Wasser immer die positive Ladung erhält.

8. Wesentlich stärkere Unterschiede ergeben sich beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten untereinander. Darauf wurde Lenard gleich zu Beginn seiner Untersuchungen aufmerksam, als sich zeigte, daß schon bei Wasser ganz geringfügige Mengen fremder Bestandteile die erzielte Wirkung sehr bedeutend zu beeinflussen vermögen. Während das reine Heidelberger Leitungswasser intensiven Effekt ergab, war bei Bonner Leitungswasser ein kleiner Effekt nur mit empfindlichen Meßmitteln nachzuweisen.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse der von Lenard ausgeführten Untersuchung einer großen Reihe von Flüssigkeiten. Sie enthält die jeweils pro Minute beobachtete Flüssigkeitsladung, welche beim Auffallen eines etwa 50 cm langen schwachen Strahls der betreffenden Flüssigkeit auf die Oberfläche der in einer 5 cm tiefen Schale enthaltenen gleichen Flüssigkeit ohne künstliche Ventilation des Strahls erhalten wurde. Da die verwandte Flüssigkeitsmenge von 1 Liter in allen Fällen in nahezu 5 Minuten auslief, so geben die angeführten Werte auch diejenige Elektrizitätsentwicklung, welche 0,2 Liter der betreffenden Flüssigkeit beim Ausfließen unter den speziellen Verhältnissen zukommt. Die Meßanordnung entsprach im wesentlichen der in Fig. 3 gegebenen mit der Modifizierung, daß das ganze System sich in einem großen schützenden Drahtkäfig befand.

Tabelle I.

Flüssigkeitsfall in Luft. Aufladung der Flüssigkeit.

Flüssigkeit		Volt pro Minute
Destilliertes Wasser		$+ 26{,}66 \cdot 10^{-2}$
Bonner Leitungswasser		+ 3,97
Alkohol, Sorte I, spez. Gew. 0,821		$- 1{,}04 \cdot 10^{-2}$
„ „ II, „ „ 0,819		+ 3,28
„ „ „ „ „ 0,930		+ 4,88
„ „ „ „ „ 0,964		+ 22,26
Äther		$+ 0{,}20 \cdot 10^{-2}$
Schwefelkohlenstoff		+ 6,58
Benzol		— 0,82
Terpentin		— 52,98
Steinöl		+ 1,66
Ammoniakflüssigkeit, nahe konz.		$+ 1{,}08 \cdot 10^{-2}$
Kalilauge (300 g KHO + 500 g H_2O)		+ 1,42
Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 10 Vol. H_2O)		— 7,82
Glaubersalzlösung, 4 proz.		— 20,26
Wäßrige Kochsalzlösungen	0 proz. *NaCl*	$+ 26{,}66 \cdot 10^{-2}$
	0,005 „ „	+ 1,78
	0,025 „ „	— 4,66
	0,05 „ „	— 6,12
	0,5 „ „	— 7,52
	2,5 „ „	— 18,54
	5,0 „ „	— 26,42
	10,0 „ „	— 22,28
	22,9 „ „	— 3,72
Quecksilber		$+ 381{,}2 \cdot 10^{-2}$

Alle untersuchten Flüssigkeiten entwickeln beim Auffallen freie Elektrizität. Die Größe des Effekts ist aber sehr verschieden, und ebenso kann der Richtungssinn der Aufladung gegen Luft sich umkehren.

Der große Einfluß kleiner Verunreinigungen macht sich außer bei Wasser auch bei Alkohol bemerkbar, indem zwei verschiedene Sorten der nahe gleichen Dichte sogar Ladungen verschiedenen Vorzeichens ergaben. Auffallend ist die sehr geringe Wirkung des Alkohols. Zunehmender Wassergehalt bringt erst bei etwa vierfacher Verdünnung die Wirksamkeit derjenigen des Wassers nahe. Auch die übrigen

Kohlenstoffverbindungen gaben nur geringe Wirkung. Eine Ausnahme machte nur das Terpentin, das stärker wirkte als destilliertes Wasser, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die beiden untersuchten Basen wirken schwach positiv, die Säure etwas stärker negativ.

Bei den Kochsalzlösungen macht sich wieder der große Einfluß geringer Substanzmengen geltend. Schon $^{1}/_{5000}$ $NaCl$ vernichtet die Wirksamkeit von Wasser fast gänzlich; etwas größere Mengen kehren die Wirkung um. Diese wächst mit weiterer Steigerung der Kochsalzmenge sehr rasch an, um bei gesättigten Lösungen wieder stark abzunehmen. Eine 0,011 proz. Lösung würde als eine völlig unwirksame Flüssigkeit erscheinen (vgl. 10.).

Bemerkenswert ist die sehr starke positive Aufladung des Quecksilbers.

9. Der hier gefundene Einfluß der Flüssigkeit und des umgebenden Gases wurde von J. J. Thomson [4] an einer großen Reihe anderer Substanzen weiter verfolgt. Gemessen wurde ausschließlich die Aufladung der fallenden Flüssigkeit. Bei den Fallversuchen in Luft sorgte ein gegen die Abfallfläche — eine benetzte Scheibe — gerichteter Ventilator für möglichste Trennung der entwickelten Ladungen. Bei den Versuchen mit verschiedenen Gasen fiel der Strahl in einer abgeschlossenen Röhre, die durch den hindurchgeleiteten Gasstrom ventiliert wurde.

Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß ausgekochtes destilliertes Wasser in Wasserdampf fallend keine nachweisbare Ladung erhält; dasselbe findet sich, wenn Chlorwasser in Chlorgas fällt. Chemische Verschiedenheit der Flüssigkeit und des Gases ist also für das Auftreten des Effekts erforderlich.

Vornehmlich untersucht wurde der Einfluß der Beimischung verschiedener Substanzen zu destilliertem Wasser auf die Größe des Effekts. Es zeigte sich auch hier die bereits von Lenard nachgewiesene außerordentliche Empfindlichkeit der Wasserfallwirkung gegen kleinste Mengen fremder Stoffe. Deren Beimischung kann, je nach ihrer Natur, die Wirkung des reinen Wassers erniedrigen, erhöhen oder plötzlich umkehren.

Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel für Wasser und Salzsäure.

Durch kleinste Spuren Salzsäure wird die positive Aufladung des Wassers stark verringert, und 0,06 Proz. genügen bereits, sie unmerklich zu machen. Die Salzsäure verhält sich hier ebenso wie Kochsalz. Während dieses aber, wie Lenard gezeigt hat, bei gesteigerter Konzentration kräftigen Effekt mit negativem Zeichen bringt, bleibt die

Tabelle II.

In 10^4 ccm dest. Wasser	Ladung der Flüssigkeit
0 ccm Salzsäure	+ 125
0,2 „	+ 100
0,4 „	+ 65
0,8 „	+ 45
1,6 „	+ 12
3,2 „	+ 3
6,4 „	0
50 „	0
5000 „	0

Salzsäure bis zu den größten Konzentrationen völlig unwirksam. Ganz ebenso verhält sich Oxalsäure und Zinkchlorid.

Im Gegensatz hierzu findet durch Beimischung von Phenol, Fluoreszein und Eosin zu Wasser eine starke Steigerung der positiven Ladung statt.

Eine Beimischung von Schwefelsäure zu Wasser kehrt schon in kleinsten Spuren dessen Ladung um; weiterer Säurezusatz verringert aber wieder die negative Aufladung.

Alle starken Säuren scheinen mit zunehmender Konzentration rasch abnehmende Wirkung zu besitzen.

Eine Reihe organischer Substanzen, wie Phenol, Methylviolett, Eosin, geben, dem Wasser in geringer Menge zugesetzt, eine sehr große Wirkung. In alkoholischer Lösung dagegen findet sich immer nur ein geringer Effekt. Es scheinen Dissoziationsverhältnisse eine wichtige Rolle dabei zu spielen.

Die Variation des Gases — es wurden Luft, Leuchtgas und Wasserstoff benutzt — zeigt in vielen Fällen einen beträchtlichen Einfluß. In Wasserstoff nehmen fast alle von Thomson untersuchten Flüssigkeiten negative Ladung an auch in solchen Fällen, wo in Luft erhebliche positive Aufladung beobachtet wird. Thomson glaubt, daß allgemein dest. Wasser oder leicht oxydierbare Substanzen in elektronegativen Gasen, wie Sauerstoff oder Luft, positive Ladung erhalten, während stark oxydierende Substanzen oder schwache Farbstofflösungen in jedem Gas sich negativ laden sollten. Die beobachtbare Elektrisierung wäre darnach chemischen Ursprungs. Thomson knüpft an diese Darstellung eine Reihe weiterer allgemeiner Betrachtungen, durch die er glaubt, alle Vorgänge einheitlich erklären zu können. Es wird

in einem späteren Abschnitt (vgl. B.) noch kurz auf dieselben einzugehen sein.

10. Diese Betrachtungen stützen sich, wie oben erwähnt wurde, lediglich auf die Untersuchung der auftretenden Flüssigkeitsladungen. Wie wenig vollständig aber das hierdurch zu gewinnende Bild von den tatsächlichen Vorgängen ist, ist zuerst von Kaehler [6] gezeigt worden.

Bisher wurde angenommen, daß Flüssigkeits- und Luftelektrisierung in allen Fällen einander entgegengesetzt gleich seien, und es mußte unter dieser Annahme berechtigt erscheinen, die durch die Flüssigkeitsladung allein gegebenen Effekte einfach auf den Gesamtvorgang zu übertragen. Die Luft würde darnach, falls sie nur Ladungen eines Vorzeichens enthielte, jeweils völlig unipolares Leitvermögen besitzen müssen.

Die von Kaehler durchgeführte eingehende Untersuchung der Luftelektrisierung durch fallendes Wasser und Kochsalzlösungen ermöglichte eine erste Prüfung dieser Annahme. Die Versuchsweise bestand darin, daß die durch den Flüssigkeitsfall elektrisierte Luft durch ein elektrisches Feld hindurchgeführt wurde, welches die Größe der erzeugten Ladungen beider Vorzeichen in einfacher Weise zu messen gestattete (vgl. 11 und VII.).

Es fand sich, daß destilliertes Wasser in allen Fällen ausschließlich negative Ladungen in Luft erzeugt. Während ein positiv geladenes Elektroskop in dieser Luft rasch entladen wird, zeigt ein negativ geladenes keinerlei Ladungsverlust.

Für Kochsalzlösungen aber fand sich das unerwartete Resultat, daß diese in Luft gleichzeitig sowohl positive als negative Ladungen erzeugen. Die Größe beider Ladungen ist meist nicht gleich. Der Überschuß der einen Ladung gegen die andere zeigt sich vielmehr entgegengesetzt gleich der für dieselbe Kochsalzlösung nachweisbaren Flüssigkeitsladung. Bei einer etwa 6,5 proz. Lösung hat der Überschuß der positiven Ladung ein Maximum, und an derselben Stelle zeigt die negative Flüssigkeitsladung nach Lenards Beobachtung ebenfalls ein Maximum. Andererseits findet sich für 0,011 proz. Lösungen gleiche Größe der beiden entgegengesetzten Luftladungen, was dem von Lenard gefundenen Umkehrpunkt der Flüssigkeitsladung entspricht. Der Schluß auf Unwirksamkeit der Flüssigkeit in diesem Fall zeigt sich hiernach als nicht berechtigt, und man erkennt, daß ebenso in jedem anderen Falle die beobachtbare Höhe der Flüssigkeitsladung kein Maß für die Wirksamkeit der Flüssigkeit gibt, da die Größe dieser

Ladung jeweils durch die Differenz zweier entgegengesetzter Wirkungen, die beide selbst sehr intensiv sein können, bestimmt wird.

Man konnte dem neuen Ergebnis gegenüber das Bedenken haben, daß die eine der beiden beobachteten Luftladungen vielleicht nicht der Luft selbst, sondern irgendeinem der Luft beigemischten Fremdkörper zugehören könnte. Man konnte namentlich an Mitbeteiligung von Flüssigkeitsstaub denken, der in der Tat, falls er in reichlicher Menge auftreten würde, der Luft entgegengesetzte Ladungen zuführen könnte. Gegen diesen Einwand spricht indes zunächst das Ergebnis der mit dest. Wasser ausgeführten Versuche. Eine merkliche Beteiligung des Wasserstaubes würde dort zum Auftreten positiver Gasladung führen, die aber, wie oben gezeigt ist, nicht nachweisbar war. Eine weitere Widerlegung des Einwandes ist durch eine die obigen Resultate bestätigende Untersuchung von Aselmann [54] erbracht worden, welche es ermöglicht hat, aus dem Studium der Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Luft auf deren Natur zu schließen. Es ließen sich hierbei tatsächlich Kochsalzstäubchen in der untersuchten Luft nachweisen; doch zeigte es sich, daß deren Ladung mit derjenigen der zu erwartenden Luftladung offenbar infolge Ladungsabgabe der Gasträger an sie im Zeichen übereinstimmte. (Die weitere Betrachtung dieser Untersuchung siehe unter VII.)

Eine andere damals noch in den Bereich der Möglichkeit gezogene Vorstellung zur Erklärung des Auftretens beider Ladungen in Luft bestand darin, daß man den durch den Flüssigkeitsfall gebildeten positiven Elektrizitätsträgern die Fähigkeit zuschrieb, ihrerseits die beobachteten negativen Träger erst sekundär gebildet zu haben. Diese Vorstellung findet sich außer bei Kaehler namentlich auch bei J. J. Thomson [22]. Die Prüfung derselben durch Aselmann zeigte aber, daß unter reinen Bedingungen keine Neubildung von negativen Trägern durch die positiven Elektrizitätsträger der Salzwasserfälle nachweisbar ist (vgl. auch VII; über gewisse ähnliche Beobachtungen von Lonsdale, welche für Neubildung von Trägern in bereits der Flüssigkeitsfallwirkung entzogener Luft zu sprechen scheinen, siehe VII, 1).

Von Himstedt [23] ist schließlich zur Erklärung gewisser Beobachtungen der Leitfähigkeitserzeugung in Luft durch Wasser (vgl. B.) die Möglichkeit einer Dissoziation von Gasmolekülen durch Wirkung des Wassers in Betracht gezogen worden. Dies dürfte indes unvereinbar sein mit dem sicher nachgewiesenen Fehlen positiver Elektrizitätsträger beim Auffallen destillierten Wassers in Luft, und zudem

ließ sich bald eine vollständige Erklärung jener Beobachtungen durch die Annahme der Gegenwart einer radioaktiven Emanation erbringen.

11. Das gleichzeitige Auftreten beider Elektrizitäten in der Luft der Salzwasserfälle schien hiernach der einfachen Deutung zunächst kaum zugänglich. Es mußte deshalb von Wert sein, die Vorgänge der Elektrizitätserregung unter möglichst einfachen Verhältnissen, mit Benutzung möglichst einheitlicher, klar definierter Versuchsmittel weiter zu betrachten. Diesen Zweck verfolgte die von Becker [7] ausgeführte Untersuchung der durch Quecksilber- und Amalgamstrahlen in verschiedenen reinen Gasen erzeugten Elektrizitätsentwicklung.

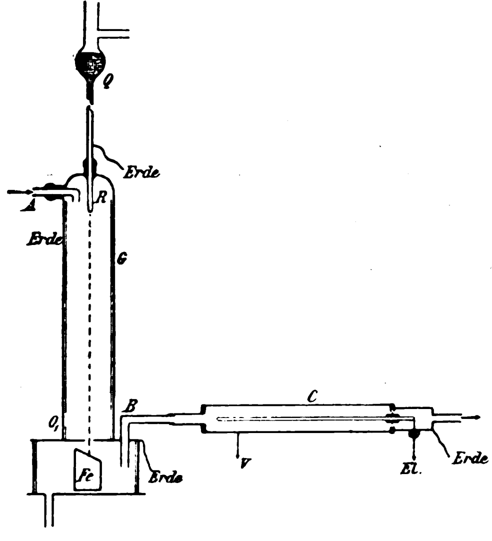


Fig. 4.

Das benutzte Quecksilber oder Amalgam fließt unter bestimmtem konstanten Druck in feinem Strahl durch einen mit Hüllen aus reinem Eisenblech geschützten abgeschlossenen Gasraum *G* (Fig. 4) und fällt dann auf einen reinen Eisenblock oder eine mit Quecksilber oder dem betreffenden Amalgam gefüllte Eisenwanne auf, wo die Trennung der erregten Elektrizitäten stattfindet. Das sorgfältig getrocknete und filtrierte Versuchsgas — Luft, Wasserstoff und Kohlensäure — strömt in kontinuierlichem Strom durch den Fallraum und führt, durch die Eisenröhre *B* denselben verlassend, die erzeugte Gasladung einem Zylinderkondensator zu, der bei genügender Aufladung seiner Außen-

elektrode dem durchströmenden Gas seine Ladung vollständig entzieht und dadurch der Messung zugänglich macht.

Die Versuche zeigen, daß auch bei Quecksilber in allen drei benutzten Gasen gleichzeitig beide Elektrizitäten auftreten, wobei die eine allerdings meist in großem Überschuß vorhanden ist. Fiel der Quecksilberstrahl auf den erwähnten Eisenblock, so fand sich unter den besonderen Versuchsbedingungen beispielsweise folgendes Ergebnis:

Tabelle III.

Fallende Quecksilbermenge 400 g. Fallhöhe 28 cm.

Fall auf Eisen	Aufladung des Kondensators in		
	Wasserstoff Volt	Luft Volt	Kohlensäure Volt
Positive Träger	+ 0,220	+ 0,168	+ 0,195
Negative Träger	— 0,032	— 0,012	— 0,043

Die positiven Elektrizitätsträger sind, wie man sieht, weitaus in der Überzahl. Besonders geringfügig zeigt sich die Zahl der negativen Träger bei Luft, während sie bei Kohlensäure relativ zur Zahl der positiven Träger am größten ist.

Dies Ergebnis mußte hier zunächst noch weit weniger verständlich erscheinen als bei Kochsalzlösungen, da es sich bei Quecksilber doch um eine einheitlichere Substanz handelt und da gerade bei Luft, dem weniger einheitlichen Gas, die Unipolarität der Erscheinung noch merklich besser gewahrt ist als bei den anderen Gasen. Da man aber immerhin auch im gegenwärtigen Fall an eine, wenn auch geringfügige Mitbeteiligung fremder Beimischungen denken konnte, so wurde der Einfluß der Reinheit der Substanzen auf den Effekt genauer verfolgt. Dabei fand sich, daß in reinstem, aus reiner Schwefelsäure und platiniertem Zink dargestellten Wasserstoff direkt in den Fallraum hineindestilliertes Quecksilber kaum mehr negative Gasladung ergab, während die zuvor beobachtete positive Ladung kaum merklich verändert wurde. Dies dürfte zu der Annahme berechtigen, daß die in gewöhnlichem Wasserstoff gefundenen negativen Ladungen tatsächlich die Gegenwart fremder Beimengungen zur Ursache haben. Für Kohlensäure aber war ein solcher Einfluß der Reinheit der Substanzen auf die Gegenwart der negativen Gasladung nicht nachweisbar. Ihr Auftreten wird also in diesem Fall durch mögliche Verunreinigungen nicht erklärt.

Da auch eine etwaige Beteiligung des Quecksilberstaubes sich als nicht wesentlich erweist, so wird von Becker geschlossen, daß reines Quecksilber beim Auffallen auf Eisen in reinem Wasserstoff nur positive Ladungen erzeugt, in Luft und Kohlensäure aber beide Ladungen, die negativen allerdings nur in geringem Betrag, die positiven in großem Überschuß.

Wird nun aber an die Stelle des Eisenblocks eine Eisenwanne gebracht und die Gaselektrisierung beobachtet, die dadurch zustande kommt, daß der Quecksilberstrahl auf das die Wanne anfüllende Quecksilber auffällt, so zeigen sich gänzlich veränderte Verhältnisse. Der Wasserstoff nimmt zwar wieder weit überwiegend positive Ladung an, dagegen finden sich in Kohlensäure jetzt fast ausschließlich negative Elektrizitätsträger; bei Luft finden sich beide Ladungen in merklicher Anzahl mit einem kleinen Überschuß der negativen.

Es geht daraus hervor, daß für die Vorgänge der Gaselektrisierung die Natur des Hindernisses von besonderer Bedeutung sein muß. Dies bestätigte sich bei Wiederholung der Fallversuche bei Bedecken der schiefen Fläche des benutzten Eisenblocks mit kleinen Platten verschiedener Metalle unter sorgfältiger Wahrung der Reinheit des fallenden Quecksilbers. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Tabelle IV.

Versuchsgas: Kohlensäure.

Quecksilber fällt auf	Gasladung
1. Quecksilber	— stark, + kaum merklich
2. Eisen	— wenig, + stark
3. Platin	— etwas weniger, + etwas gesteigert
4. Kupfer	wie bei Platin
5. Aluminium	— nimmt zu, + nimmt stark ab (gegen 2)
6. Zink	— nimmt weiter zu, + kaum verändert (gegen 5)

Jede Substanz macht sich darnach in besonderer Weise bemerkbar. Es entspricht dies ganz dem von Lenard bei benetzenden Flüssigkeiten beobachteten Falle der Unbenetzbarkeit des Hindernisses, der auch im gegenwärtigen Falle vorliegt. Man erkennt einen Zusammenhang des Verhaltens der verschiedenen Metalle mit deren sonst bekannten elektrischen Eigenschaften. Während die stark elektropositiven

Metalle Aluminium und Zink die negative Gasladung begünstigen, wird diese durch Platin und Kupfer merklich verringert.

Das beobachtbare Gesamtphänomen ist darnach aufzufassen als eine Superposition zweier elektrizitätserregender Vorgänge, deren einer sich auf dem fallenden Strahl, deren anderer sich am Ort seines Auftreffens auf ein Hindernis abspielen dürfte. Die Annahme einer auf dem fallenden Strahl sich ausbildenden elektrischen Doppelschicht mit der einen Belegung in der Flüssigkeit, der anderen im Gase und mechanische Trennung beider am Ort des Aufpralls des Strahls würde denjenigen Betrag der Gaselektrisierung erklären, der lediglich von Strahl und Gassubstanz bedingt ist und von der Natur des Hindernisses in erster Linie unbeeinflußt bleibt. Die Hinzunahme der Vorstellung der Existenz einer ähnlichen Doppelschicht an der Oberfläche des Strahlhindernisses, deren äußere Belegung durch jeden auffallenden Tropfen entfernt und in der Zwischenzeit zwischen zwei sich folgenden Tropfen neu gebildet wird, würde den zweiten von der Natur des Hindernisses abhängigen Betrag der Gaselektrisierung erklären.

Setzt man nun voraus, daß die an der Kontaktstelle zweier homogener Substanzen sich ausbildende Doppelschicht nur Belegungen mit homogener Ladung besitze, deren Trennung im Gas nur Elektrizitätsträger eines Vorzeichens erzeuge, so würde das gleichzeitige Auftreten entgegengesetzter Gasladungen nach obiger Betrachtung die Folge entgegengesetzten elektromotorischen Verhaltens der Substanz des Strahls und des Hindernisses gegen das betreffende Gas sein müssen. Bei Benutzung von Quecksilber als Strahlhindernis wäre dann aber nur einerlei Ladung in reinen Gasen zu erwarten. Dem entspricht in der Tat die nahe vollständige Unipolarität der Erscheinung bei Wasserstoff und Kohlensäure. Die Abweichung der Luft glaubt Becker auf eine störende Wirkung der an der Eisenhülle des Fallapparats zerfahrenden sekundären Quecksilbertröpfchen zurückführen zu können.

Da sich beim Auffallen des Strahls auf Eisen der Effekt in Wasserstoff unverändert erhält, während Luft und Kohlensäure entgegengesetzte Ladung annehmen, so dürfte sich für das elektromotorische Verhalten der in Betracht kommenden Substanzen, wenn gleichzeitig die Versuchsergebnisse mit variiertem Strahlhindernis berücksichtigt werden, die folgende Gruppierung ergeben:

+ Zink Aluminium Wasserstoff Quecksilber Luft Kohlensäure Eisen Kupfer Platin —.

Nach dieser Gruppierung wäre zu erwarten, daß in Luft und Kohlensäure beim Auffallen des Quecksilbers auf Eisen sowohl positive als negative Ladungen auftreten, die ersteren herrührend vom Kontakt gegen Eisen, die letzteren vom Kontakt gegen Quecksilber. Da der Versuch aber für diesen Fall immer einen erheblichen Überschuß der positiven Ladung gegenüber der negativen gezeigt hat, so muß angenommen werden, daß der Einfluß des Hindernisses auf die Gaselektrisierung denjenigen des fallenden Quecksilberstrahls merklich überwiegt.

Eine weitere Prüfung dieser Vorstellungen ist von Becker durch Untersuchung einiger Amalgame in Wasserstoff und Kohlensäure versucht worden. Dabei fand sich folgendes:

Fällt reines Quecksilber auf Eisen, so wird sowohl Kohlensäure als Wasserstoff positiv elektrisch, und es ist dies im vorhergehenden auf bevorzugte Wirkung des Eisens zurückgeführt worden. Mit dieser Vorstellung übereinstimmend ist die Beobachtung, daß diese positive Ladung durch Zinnzusatz zum Quecksilber weder bei Kohlensäure noch bei Wasserstoff merklich verändert wird; nur bei Zinkzusatz und Kohlensäure zeigt sich eine geringe Abnahme der nachweisbaren positiven Ladung, die indes völlig erklärt wird durch eine teilweise Neutralisation der gebildeten positiven Elektrizitätsträger infolge des Neuauftretens erheblicher Mengen negativer Träger. Schon bei Zusatz kleinster Spuren von Zink oder Zinn treten nämlich in beiden Gasen starke negative Ladungen auf, die mit wachsender Konzentration des Metalls nur noch langsam ansteigend einem bei 0,8 Proz. noch nicht erreichten Maximalwert sich zu nähern scheinen. Der Zusatz von Silber zeigt demgegenüber kaum einen Einfluß auf die Wirkung des reinen Quecksilbers und insbesondere keinerlei Begünstigung der negativen Gasladungen.

Dieses Verhalten der drei Metalle entspricht durchaus der vorangestellten Gruppierung.

Fällt reines Quecksilber auf Quecksilber, so ist in Kohlensäure nach der früheren Beobachtung nahe ausschließlich negative Ladung zu konstatieren. Man muß nach obigem erwarten, daß Zusatz elektropositiver Metalle zum Quecksilber eine Steigerung der negativen Ladung verursachen werde. Das ist tatsächlich der Fall. Auffallend ist aber das gleichzeitige Hinzukommen nicht unbeträchtlicher und mit zunehmender Konzentration wachsender positiver Ladung, deren Deutung nur möglich erscheint, wenn man etwa eine Veränderung der wirksamen Tropfenoberfläche des Strahls unter Bildung einer elektromotorisch unter Kohlensäure stehenden Substanz annehmen

würde. Es wird hierdurch jedenfalls eine Komplizierung der Verhältnisse angedeutet, die weitere Versuche auf diesem Gebiet als wünschenswert erscheinen läßt.

Immerhin dürfte die große Zahl bestätigender Ergebnisse als eine wichtige Stütze der vertretenen Vorstellung anzusehen sein. Man erkennt leicht, daß auch die für destilliertes Wasser und Kochsalzlösungen bekannten Erscheinungen sich dieser Vorstellung unterordnen. Man wird hiernach die bei Kochsalzlösungen gefundenen negativen Elektrizitätsträger in Luft auf die in diesem Sinne zu erwartende Doppelschichtausbildung an Wasser einerseits, an dem durch Dissoziation frei bestehenden und als stark elektropositiv bekannten Natriumatom andererseits, die gleichzeitig sich findenden positiven Träger aber dem Kontakteffekt zwischen Luft und dem als stark elektronegativ bekannten Chloratom zurückzuführen haben. Die Untersuchung der Gaselektrisierung durch andere Flüssigkeiten, die bis jetzt noch nicht vorliegt, würde weitere Prüfung dieser Annahmen ermöglichen.

12. In letzter Zeit ist die durch Quecksilberstrahlen in Luft erzeugte Elektrisierung auch von Lonsdale [8] untersucht worden. Mit einer der bereits von Becker benutzten ganz ähnlichen Versuchsanordnung wurde namentlich der Einfluß des Strahlhindernisses für drei verschiedene Substanzen verfolgt. Er findet für die Luftladung:

beim Auffallen auf Eisen	+ 120	
„ „ „ Platin	+ 30	— kaum zu messen
„ „ „ Quecksilber	+ kaum	— größer.

Diese Angaben sind, abgesehen vom Platin, im wesentlichen eine Bestätigung der Beobachtungen von Becker*).

13. Zu erwähnen ist noch die von einigen Beobachtern gefundene starke Veränderlichkeit der Flüssigkeitsfallelektrizität mit der Temperatur der Flüssigkeit, wofür ein Erklärungsversuch bis jetzt nicht vorhanden ist (vgl. VI.).

J. J. Thomson [4] findet für dest. Wasser eine starke Zunahme der Wasserelektrisierung mit der Temperatur, wie dies die folgenden Zahlen zeigen:

15° C	+ 230
75° C	+ 390
95° C	+ 420.

Entsprechend hat Usener [5] eine Zunahme der negativen Luftelektrisierung im Temperaturbereich von 11—41° beobachtet.

*) Vgl. auch P. Lenard, Phil. Mag. **20**, 903, 1910.

Kapitel II.

Elektrizitätsentwicklung beim Zerreißen oder Zerstäuben von Flüssigkeiten.

Die im vorhergehenden betrachtete, von einem in Tropfen zerfallenen Flüssigkeitsstrahl herrührende Elektrizitätsentwicklung findet, wie gezeigt wurde, beim Auftreffen der Tropfen auf ein Hindernis statt. Da die notwendige Bedingung für das Auftreten der Erscheinung nach Lenards Versuchen lediglich darin besteht, daß flüssige Oberfläche in einem Gase rasch verschwindet, so ist dies nur als ein Spezialfall aufzufassen, und es ist zu erwarten, daß auch in jedem anderen Falle, wo ein rasches Verschwinden flüssiger Oberflächen stattfindet, Elektrizitätsentwicklung nachweisbar wird. Es muß dies beispielsweise auch für den Ort der Tropfenbildung gelten, da diese immer mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Deformation von Flüssigkeitsmassen verknüpft sein wird. Die Intensität der Erscheinung wird hier allerdings nur dann derjenigen des „Auffalleffekts" nahe kommen können, wenn die Tropfenbildung durch heftiges Zerreißen von Flüssigkeitsmassen verursacht wird. Man wird dann nicht der durch das Zerreißen der Flüssigkeit hervorgerufenen Vergrößerung der Oberfläche, sondern der auf die Abschnürung der Tropfen folgenden Verkleinerung derselben die Elektrizitätsentwicklung zuzuschreiben haben.

Durch intensives Zerstäuben von Flüssigkeiten hervorgerufene Elektrizitätsentwicklung ist in der Tat bereits lange bekannt, während die exakter durchführbare Untersuchung des die Bildung einzelner Tropfen begleitenden elektrischen Vorgangs erst in jüngster Zeit unternommen wurde. Wir betrachten diese beiden Fälle im folgenden getrennt.

a) Zerstäubung.

1. Während Lenard [2] offenbar infolge nicht genügender Empfindlichkeit seiner Meßmittel — Tropf- und Flammenkollektor mit Elektroskop oder Hankelschem Elektrometer — vergeblich nach einem sicheren Anzeichen für eine Elektrizitätsentwicklung zerstiebender Wasserstrahlen suchte, scheint Barus [11] eine erste störungsfreie Andeutung eines solchen Effekts beobachtet zu haben. Er fand, daß die einem Wasserzerstäuber ausgesetzte Luft beim Hindurchleiten durch einen Zylinderkondensator sowohl positive wie negative Ladungen desselben zerstreut. Diese Leitfähigkeit verschwindet innerhalb einiger Minuten; es bleiben dann aber noch große unelektrische Kerne in der Luft, deren Natur nicht klargestellt wurde (vgl. VII.).

2. Von Wesendonk [9] ist bereits früher beobachtet worden. daß der Wasserstaub eines Zerstäubers einer entgegengestellten Metallplatte positive Ladung mitteilte, während die Luft negative Ladung erhielt. Er glaubt aber, daß die Elektrizitätsentwicklung nicht an der Sprühstelle, sondern erst an der Auffallstelle des Wasserstaubs entstanden sei und der Staub dementsprechend seine Ladung erst beim Auffallen erhalten habe.

Die oben erwähnten Kerne, welche beim Zerstäuben von Flüssigkeiten gebildet werden, sind auch bereits von H. A. Wilson [10] beobachtet und auf ihre kondensierende Wirkung auf Wasserdampf geprüft worden. Er findet, daß eine aus reinen Wasserkernen gebildete Wolke nach dem Hindurchperlen durch Schwefelsäure nicht wieder

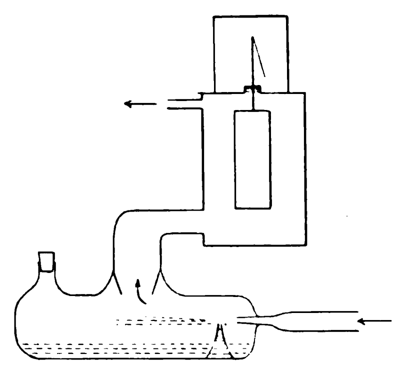


Fig. 5.

über Wasser erscheint, während eine Wolke von einer verdünnten Lösung einer nicht flüchtigen Substanz darnach wieder über Wasser erscheint. Die Kondensationskerne sind in diesem Fall offenbar kleine feste Salzteilchen, denen beim Hindurchperlen durch Schwefelsäure nur ihr Wasser entzogen wurde.

3. Die ersten eingehenderen Beobachtungen über die Wirkung des Zerstäubens verschiedener Flüssigkeiten hat Eve [12 u. 13] ausgeführt. Die mit Watte filtrierte, durch einen Zerstäuber geblasene Luft wird in einem Zylinderkondensator untersucht (Fig. 5). Dabei findet sich, daß bei allen benutzten Flüssigkeiten in der Luft stets beide Elektrizitäten nachweisbar werden. Bei destilliertem Wasser und Äther sind die negativen Elektrizitätsträger etwa im Verhältnis 1,6 : 1 in der Überzahl, bei den meisten anderen Flüssigkeiten aber werden von Eve beide Trägersorten in gleicher Zahl gefunden.

Das Resultat einer ganz ähnlichen Untersuchung von Bloch [16] entspricht dem letzteren Ergebnis nur angenähert für einige Flüssigkeiten. Der Unterschied in der Anzahl der positiven und negativen Elektrizitätsträger ist aber auch bei ihm meist nicht sehr groß. Ein stärkeres Überwiegen der einen Trägersorte findet sich nur bei dest. Wasser und verdünnter Salzsäure zugunsten der negativen, bei Kalilauge zugunsten der positiven Träger.

4. Eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist von Pomeroy [14] versucht worden. Er sucht namentlich die Ursache für das Auftreten beider Elektrizitäten bei destilliertem Wasser, das beim Tropfenfall, wie früher gezeigt worden ist, in Luft nur negative Elektrizität entwickelt. Seine Beobachtungen lehren, daß der Zerstäuber selbst, wenn er isoliert mit dem Elektrometer verbunden wird, keinerlei Ladung annimmt. Daraus geht hervor, daß die Trennung beider Elektrizitäten erst hinter der Sprühstelle erfolgt. Daß dies aber nicht etwa erst am Ort des Auftreffens des Sprays auf die Wandung geschieht, sondern beim Zersprühen des Wassers in der Luft selbst, wird daraus entnommen, daß der Effekt in relativ großen Räumen, wo ein intensives Auftreffen des zerstäubten Wassers auf Wände ausgeschlossen ist, deutlich auftritt. Erhält dabei die Luft nur negative Elektrizitätsträger, so werden dann die Tröpfchen als Träger der entsprechenden positiven Ladung anzusehen sein. Pomeroy zeigt, daß ein abgeschlossener Raum, in welchem Wasser zerstäubt wird, tatsächlich keine Ladung erhält, da hier offenbar die positive Ladung der Tröpfchen und die negative der Luft sich kompensieren. Er zeigt ferner, daß die beobachtete positive Ladung der Luft völlig entzogen werden kann dadurch, daß die aus dem Zerstäuber austretende Luft vor Eintritt in den Meßraum über konzentrierte Schwefelsäure geleitet wird.

Der anfängliche Kontrast zwischen Wirkung des Sprays und des Tropfenfalls ist hierdurch für destilliertes Wasser aufgeklärt. Ebenso wird das starke Auftreten beider Ladungen bei anderen Flüssigkeiten verständlich. Würde die Diffusionsgeschwindigkeit der Träger beider Ladungen dieselbe sein, so wäre auch die von Eve gefundene Gleichheit der Anzahl beider Trägersorten nicht verwunderlich. Da in den Versuchen von Eve und Bloch keine Trennung der Luft- und Tröpfchenladung vorgenommen worden ist, so sind ihre Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten nicht geeignet, zu entscheiden, wieviel von der beobachteten Ladung der Luft und wieviel den mitgeführten Flüssigkeitströpfchen angehört. Selbst der Sinn der dem Gas zugehörigen Ladung bleibt unbekannt.

5. Was die Größe der elektrischen Wirkung des Zerstäubens betrifft, so findet sich beispielsweise für Chloroform, Essigsäure, Amylazetat, Azeton und einige Alkohole die zwei- bis vierfache Wirkung des dest. Wassers, während der Zusatz von Salzen oder auch von Schwefelsäure zu Wasser dessen Wirkung merklich verringert. Einige organische Flüssigkeiten, wie Benzin, Petroleum und einige Öle, erzeugen nur sehr geringfügige Elektrisierung; ebenso soll das Quecksilber nach Eve unwirksam sein.

b) Zerreißen einzelner Tropfen.

6. Dem tieferen Einblick in den Mechanismus der Wirkung des Zerstäubens bietet die Kompliziertheit des Zerreißungsvorgangs Schwierigkeiten. Demgegenüber muß die Verwendung einzelner Tropfen Vorteile bieten. Von meteorologischen Fragen ausgehend, hat zuerst Simpson [15] in diesem Sinne untersucht, ob die Zerspaltung großer Tropfen in kleinere mit einer Elektrizitätsentwicklung verbunden ist. Seine Versuchsweise ist im wesentlichen die folgende (Fig. 6).

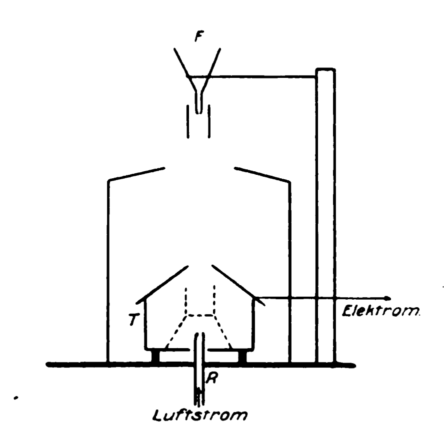


Fig. 6.

Aus einem Flüssigkeitsbehälter F fallen getrennte Tropfen destillierten Wassers in den isoliert aufgestellten metallischen Auffänger T. Ein aus einer Röhre R austretender, entgegengerichteter Luftstrom hält sie in kleinem Abstand über der Rohrmündung auf und zerteilt sie dort in einzelne kleinere Tröpfchen. Diese werden im Auffänger gesammelt und geben diesem dabei ihre durch den Zerreißungsprozeß etwa erhaltene Ladung ab.

Zur Vermeidung der Tropfkollektorwirkung ist die Austrittsstelle der Tropfen mit einem Zylinder umgeben, der so gewählt ist, daß die abfallenden Tropfen keinerlei Ladung mit sich führen. Um außerdem die durch das Auffallen der gesammelten Tröpfchen auf den Boden von T mögliche Wasserfallwirkung auszuschließen, ist der Boden von einer Schicht einer Kochsalzlösung bedeckt, deren Konzentration mit Berücksichtigung der Lenardschen Versuche derart gewählt ist, daß die Wirkung des fallenden Wassers durch die entgegengesetzte Wirkung der Lösung gerade kompensiert wird. Die auf T gesammelte Ladung kann in diesem Fall lediglich in der Zerteilung der großen Tropfen ihre Ursache haben, falls die Kochsalzlösung in allen Fällen vollständig kompensierend wirkt.

Simpson findet auf diese Weise eine positive Aufladung der Flüssigkeit von solcher Größe, daß der Zerteilung jedes einzelnen seiner Tropfen von 7,8 mm Durchmesser eine Elektrizitätsentwicklung von $1{,}7 \cdot 10^{-12}$ Coul. entspricht. Würde ein solcher Tropfen mit maximaler Fallgeschwindigkeit von etwa 7,7 cm/sec auf eine benetzte Unterlage auffallen[1]), so wäre hierfür ein maximaler Wasserfalleffekt von $2{,}8 \cdot 10^{-12}$ Coul. zu erwarten[2]). Die Wirkung des Zerreißens würde hiernach etwa die Hälfte der Wirkung des Auffallens betragen. Andere bekannte Tropfengrößen sind nicht untersucht worden.

Simpson versucht auch, die durch den Zerreißungsvorgang auftretende Luftelektrisierung nachzuweisen. Der Fallraum der Tropfen wird zu diesem Zweck abgeschlossen und die elektrisierte Luft durch einen seitlich angesetzten Zylinderkondensator hindurchgeführt. Dieser zeigt nun die Gegenwart beider Elektrizitäten an. Für die Zerteilung eines Tropfens fand sich $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ Coul. negative und $0{,}37 \cdot 10^{-12}$ Coul. positive Ladung[3]), also ein negativer Überschuß von etwa $0{,}7 \cdot 10^{-12}$ Coul., dessen Abweichung von dem oben erwähnten Wert der Flüssigkeitsladung durch Trägerverluste auf dem Weg zum Kondensator erklärt werden könnte. Dieser letztere Versuch erscheint allerdings weniger einwandfrei als der oben zuerst betrachtete, da nicht zu ersehen ist,

---

1) Vgl. P. Lenard, Meteorol. Ztschr. **71**, 249, 1904.

2) Berechnet mit Benutzung der Lenardschen Angaben für Tropfen von 4,4 mm Durchmesser (vgl. I 5, 2) unter der Annahme, daß die Wasserfallwirkung nahe proportional sei der Tropfenoberfläche.

3) Ob diese positive Ladung der Luft angehörte oder den Wasserstaub zum Träger hatte, ist nicht entschieden worden.

wie hier die beim Auftreffen der zerteilten Tropfen auf die Gefäßwand sicherlich entstehende Wasserfallwirkung beseitigt ist.

7. Eine unter wesentlich einfacheren Bedingungen verlaufende Erscheinung ist kürzlich von Trübi [17] untersucht worden. Er verfolgt die elektrischen Vorgänge, welche das Abfallen einzelner Tropfen

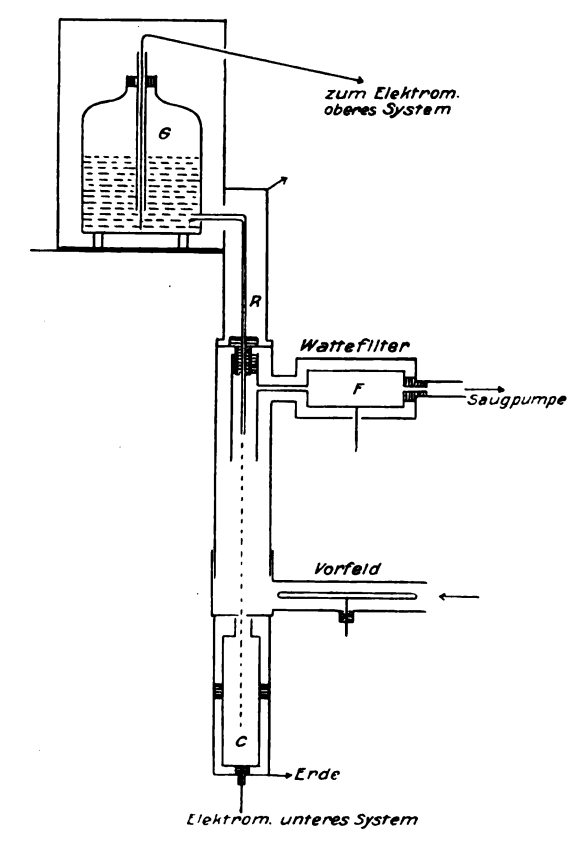


Fig. 7.

von einer Röhre begleiten. Versuchsflüssigkeit ist destilliertes Wasser. Einzelne Tropfen desselben treten durch die Tropfröhre R aus dem isoliert aufgestellten Gefäß G aus und werden nach Durchlaufen eines bestimmten Fallwegs in dem engen ebenfalls isolierten Zylinder C gesammelt. Die Wahl dieses Zylinders als Auffangegefäß schließt jede Mitwirkung des Auffalleffekts der Tropfen aus. Wird außerdem, ent-

sprechend der früheren Versuchsweise von Lenard, das isolierte obere und untere System zusammen zum Elektrometer geführt, so ist auch jede Tropfkollektorwirkung ausgeschlossen. Die in diesem Falle etwa auftretende Aufladung der beiden Systeme (= Gesamtsystem) ist dann lediglich anzusehen als Folge einer Elektrizitätsentwicklung beim Abreißen der Tropfen oder unmittelbar nach ihrem Abreißen, und zwar wird hierbei die entstandene Elektrisierung des Wassers gemessen. Zur Ermittlung der gleichzeitig auftretenden Luftelektrisierung dient ein Wattefilter F oder ein an dessen Stelle gesetzter Zylinderkondensator, durch welche die Luft mittels einer Wasserstrahlpumpe hindurchgesaugt wird. Ein die Eintrittsstelle der Luft abschließendes elektrisches Vorfeld dient zur Entfernung ursprünglich in der angesaugten Luft vorhandener Elektrizitätsträger.

Die Versuche ergaben im wesentlichen folgendes:

a) Das Abfallen einzelner Tropfen ist mit wenig merklicher Elektrizitätsentwicklung verbunden, solange die Luft im Versuchsraum ruht. Wird die Luft aber abgesaugt, so tritt deutliche Elektrizitätsentwicklung auf, derart, daß die abfallenden Tropfen positive Ladung annehmen, während die Luft ausschließlich negative Ladung erhält.

b) Die Größe der Aufladung des Wassers sowohl wie der Luft wächst mit steigender Luftgeschwindigkeit und erreicht bei Geschwindigkeiten von etwa 80—90 cm/sec unter den Bedingungen der Trübischen Versuche einen Grenzwert. Sie wächst außerdem mit der Verlängerung des Fallwegs bis zu einer Grenze, die bei etwa 100 cm lag.

c) Ebenso wie eine Verlängerung des Tropfenwegs wirkt Anlegen einer positiven Spannung an die die Stelle der Tropfenbildung umgebende Metallröhre M. Die Wirkung erreicht mit zunehmender Spannung einen Maximalwert, der mit dem durch Wegverlängerung erhaltenen zusammenfällt.

Dieser Maximalwert wird als zutreffendes Maß für den das Abfallen der Tropfen begleitenden elektrischen Effekt anzusehen sein. Sein Auftreten setzt vollständige Trennung der beiden erregten Elektrizitäten voraus. Bei ruhendem Luftstrom macht sich kaum eine Trennung bemerkbar. Aber auch strömende Luft vermag auf kurzem Weg nur eine teilweise Trennung herbeizuführen. Man muß wohl annehmen, daß jeder Tropfen auf seinem Wege einen Teil der beim Abfallen in Freiheit gesetzten Luftelektrizität in einer ihn umgebenden Lufthülle mit sich führt, die ihm erst auf längeren Fallwegen oder durch Wirkung eines intensiven elektrischen Feldes von bestimmter Richtung entzogen werden kann. Da im letzteren Falle die Trennung der Elek-

trizitäten in besonders kurzer Zeit erfolgt, so sollte man von der Benutzung elektrischer Hilfsfelder sogar größere Wirkung erwarten als von der Verlängerung des Fallwegs, auch wenn man von einem Einfluß des Feldes auf den primären Vorgang der Elektrizitätserregung, der bis jetzt noch nicht näher verfolgt worden ist, zunächst absieht. Wenn von Trübi ein merklicher Unterschied nicht gefunden worden ist, so deutet dies bis auf weiteres an, daß ein merklicher Ladungsaustausch zwischen Tropfen und Lufthülle innerhalb der größeren Fallzeiten nicht stattzufinden scheint.

d) Die gefundene Maximalwirkung pro Tropfen ist abhängig von der Geschwindigkeit der Tropfenbildung: langsamere Tropfenbildung gibt größeren Effekt. Beispiele hierfür zeigt beistehende Tabelle:

Tabelle V.

Maximalwerte der Wasserelektrizität. Fallweg 120 cm.

Tropfen-durch-messer	Tropfen-gewicht	Tropfen-zahl pro Minute	Entwickelte Elektrizitätsmenge		
			pro Tropfen	pro qcm	pro ccm
mm	g		Coul.: Tropfen	Coul.: qcm	Coul.: ccm
8,18	0,286	220	$10,0 \cdot 10^{-14}$	$4,7 \cdot 10^{-14}$	$35,0 \cdot 10^{-14}$
		165	10,7	5,1	37,7
		100	12,8	6,1	44,9
6,10	0,119	370	$6,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$52,5 \cdot 10^{-14}$
		230	6,8	5,9	57,8
		190	7,0	6,1	59,6
		155	7,2	6,3	61,5
		115	7,4	6,4	63,9
		60	7,8	6,8	69,1
2,84	0,012	255	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$11,1 \cdot 10^{-14}$	$218 \cdot 10^{-14}$
		150	3,4	13,1	272
		80	3,9	16,6	360

Wie weit es möglich wäre, diese Erscheinung auf etwaige Verschiedenheit in der Bildungsweise der Tropfen zurückzuführen, bleibt unentschieden. Möglich erscheint auch eine Andeutung einer zeitlich fortschreitenden Elektrizitätserregung durch diese Versuche; man würde hiernach die größere Wirkung größerem Tropfenalter zuschreiben und annehmen, daß bei sehr schnell sich bildenden Tropfen die Zeit zur vollständigen Ausbildung der elektrischen Belegung nicht genügte.

Andeutungen einer solchen zeitlichen Ausbildung der Belegung hat bereits Lenard (l. c., S. 621) beobachtet.

Die Tabelle zeigt ferner:

e) Die beobachtete Wirkung wächst mit der Tropfengröße. Der Vergleich der auf die Einheit der Oberfläche kommenden Wirkung bei den benutzten drei Tropfengrößen zeigt zunehmende Werte mit abnehmender Tropfengröße. Kleinere Tropfen geben darnach pro Flächeneinheit intensivere Wirkung, was andeuten könnte, daß bei diesen die an der Elektrizitätsentwicklung beteiligte Oberfläche relativ größer ist als bei größeren Tropfen. Der Vergleich der Wirkung mit dem Volumen der Tropfen führt, wie die letzte Kolonne zeigt, zu der bereits von Lenard gewonnenen Erkenntnis, daß der einer bestimmten Wassermenge zukommende Effekt dauernd wächst mit zunehmender Zerteilung derselben in Einzeltropfen.

Auffallend ist die von Trübi nicht betrachtete sehr angenäherte Proportionalität der Wirkung mit dem Tropfenradius. Der für jeweils gleiche Bildungsgeschwindigkeit der verschiedenen Tropfen durchgeführte Vergleich ergibt:

Tabelle VI.

Radius r cm	0,409	0,305	0,142	Tropfenzahl pro Minute
$\frac{\text{Coul.}}{r}$	$24{,}4 \cdot 10^{-14}$	$22{,}3 \cdot 10^{-14}$	$21{,}8 \cdot 10^{-14}$	220
	27	23,6	23,9	150

Der Effekt ist darnach derselbe, als würde jeder Tropfen immer mit gleicher, von seiner Größe unabhängiger Spannung beladen sein, die sich bei vorstehenden Versuchen zu etwa 0,21 Volt berechnen würde. Eine primäre Ursache hierfür ist bis auf weiteres allerdings nicht zu erkennen. Die bis jetzt vorhandenen Versuche lassen es auch noch unentschieden, ob der in Tabelle VI noch teilweise vorhandene kleine Gang in den Werten reell ist.

Von Interesse ist der Vergleich der absoluten Größe der hier beobachteten Wirkung und der von Lenard für das Auftreffen der Tropfen auf eine benetzte Unterlage gefundenen. Für Tropfen von 4,4 mm Durchmesser war der letztere Effekt bei 6,8 m/sec Endgeschwindigkeit $0{,}89 \cdot 10^{-12}$ Coul./Tropfen; der Abreißeffekt ergäbe für dieselben Tropfen $5{,}28 \cdot 10^{-14}$ Coul./Tropfen; das Verhältnis beider ist etwa 17, also wesentlich verschieden von dem für das Zerreißen freischwebender Tropfen von Simpson gefundenen Verhältnis.

f) Die Elektrizitätsentwicklung findet überwiegend statt am Ort der Trennung des abfallenden Tropfens von der Rohrmündung. Dies folgt daraus, daß eine begünstigende Wirkung des oben erwähnten elektrischen Hilfsfeldes nur so lange deutlich zu konstatieren ist, als sich dieses Feld in der Umgebung des Röhrenendes befindet.

Wie von Lenard[1]) eingehend gezeigt worden ist, hängt der anfänglich ellipsoidische Tropfen unmittelbar vor seiner Abtrennung an einem kegelförmig nach unten ausgezogenen Wassergebilde (Fig. 8, 1). Im Moment der Abtrennung erlangen die oberen Teile des Tropfens, durch die Zusammenziehung der Oberfläche aus dem Ligament herausgetrieben, eine heftige Bewegung nach abwärts, wodurch der frei gewordene Tropfen zu lebhaften Schwingungen mit allmählich abnehmender Amplitude angeregt wird.

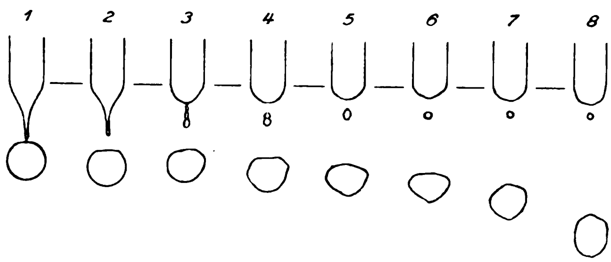


Fig. 8.

Das durch den Trennungsvorgang verursachte Verschwinden eines Teiles der Tropfenoberfläche kann ein erster Anlaß zur Elektrizitätsentwicklung sein. Ob auch die anfänglich intensiven Formänderungen des fallenden Tropfens in geringem Maße Elektrizitätsentwicklung zur Folge haben, ist mit Sicherheit nicht entschieden. Die Fortführung der oben erwähnten Versuche mit Hilfsfeld würde diese Frage wohl lösen können.

Unmittelbar nach erfolgter Abtrennung des Tropfens wird das herabhängende Ligament durch die Oberflächenspannung nach oben gezogen (2.) und dabei wellenförmig in kleinere Tropfen abgeschnürt (3.), die aber zu einem einzigen Tropfen sich zusammenziehen (4. u. 5.). Dieser Vorgang ist sonach ebenfalls mit einem raschen Verschwinden von Oberfläche verbunden, so daß zu erwarten ist, daß auch hierbei in gewissem Betrag eine Trennung beider Elektrizitäten stattfindet und

1) P. Lenard, Wied. Ann. **30**, 209, 1887.

das sekundäre Tröpfchen also mit überschüssiger Ladung eines Zeichens sich belädt. Dasselbe ist anfänglich (bis 8.) in Aufwärtsbewegung begriffen und kann dann, wie es bei Strahlen möglich ist, mit dem nachströmenden Wasser sich vereinigen, also dem oberen System eine Ladung mitteilen. Im gegenwärtigen Fall dagegen nimmt es eine Abwärtsbewegung an, bevor das nachfließende Wasser es erreichen konnte; es folgt dann dem großen Tropfen nach und addiert seine Wirkung zu derjenigen des letzteren. Da der sich nicht abschnürende Teil des Ligaments nur geringe und langsame Oberflächenverringerung erfährt, so wird der überwiegende Betrag der elektrischen Gesamtwirkung sonach im Auffangesystem nachweisbar sein. Dies entspricht tatsächlich den von Trübi gemachten Beobachtungen.

Das hier betrachtete Phänomen erscheint somit weitgehend analysiert und mit der Forderung des Verschwindens von Oberfläche als notwendiger Bedingung für die Elektrizitätsentwicklung in Einklang zu sein, wenn auch eine experimentelle Feststellung der Größe der Beteiligung der einzelnen oben besprochenen Phasen am Gesamteffekt noch aussteht.

Es muß noch erwähnt werden, daß die Vorstellung einer Elektrizitätsentwicklung beim Abfallen von Flüssigkeitstropfen bereits von Holmgren [18] in klarer Weise ausgesprochen worden ist, ohne daß allerdings in den entsprechenden Versuchen eine strenge Scheidung zwischen der Wirkung des Abtrennens und des Auffallens der Tropfen vorgenommen wurde.

Kapitel III.

Elektrizitätsentwicklung beim Durchgang von Gasblasen durch Flüssigkeiten (Sprudelelektrizität).

Daß beim Platzen von Luftblasen an einer Wasseroberfläche Elektrizität entwickelt wird in ganz analoger Weise, wie dies bei den im vorhergehenden betrachteten inversen Phänomenen sich zeigte, ist zuerst von Holmgren [18] und kurz darnach von Lord Kelvin, Maclean und Galt [19] beobachtet worden.

1. Wird Luft durch Wasser hindurchgeblasen, so findet starke positive Aufladung des Wassers statt, während die Luft und ebenso der entstehende Wasserstaub negative Ladung mit sich führen.

Der Effekt ist auch hier, was nach früher Bekanntem zu erwarten war, sehr wesentlich abhängig von der Natur der Flüssigkeit und in geringerem Maße auch von der Natur des Gases. Untersuchungen

hierüber liegen in großer Zahl vor. Da die Mehrzahl derselben sich lediglich mit der entstehenden Flüssigkeitsladung beschäftigt und die Frage nach dem gleichzeitigen Auftreten beider Ladungen im Gas unentschieden läßt, besitzt diese nur begrenzte Bedeutung. Da außerdem die Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Beobachtern variieren und deren Einfluß auf den Effekt nur in vereinzelten Fällen näher betrachtet worden ist, sind die Ergebnisse nur in qualitativer Hinsicht zu verwerten.

Die ersten Beobachtungen dieser Art haben Lord Kelvin, Maclean und Galt ausgeführt. Sie finden u. a., daß die positive Ladung des Wassers durch Zusatz von einem Tropfen Zinksulfat oder Ammoniak bereits auf die Hälfte, bei zwei Tropfen bereits auf ein Viertel herabgeht. Der Zusatz von Kochsalz zu Wasser verringert dessen positive Ladung ebenfalls sehr rasch, wie dies von Lenard für die Wasserfallelektrizität schon gezeigt worden war.

Sehr eingehende Versuche hat dann namentlich Kösters [39] für eine Reihe verschiedener Flüssigkeiten und die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff durchgeführt. Ein Beispiel sei mitgeteilt:

Tabelle VII.

Wasserstoff-Schwefelsäure		Sauerstoff-Schwefelsäure	
Gew.-Proz. Säure	10^{-2} Volt / 15 Sek.	Gew.-Proz. Säure	10^{-2} Volt / 15 Sek.
0	— 145,1	0	— 75,77
0,007	0,0	0,043	— 1,66
0,015	+ 1,09	0,206	+ 2,82
0,030	+ 2,66	0,449	+ 3,86
16,14	+ 2,81	6,91	+ 7,13
39,19	+ 3,75	20,65	+ 8,11
41,44	+ 3,84	57,78	+ 23,93
100	0,0	100	+ 7,73

Die Vorzeichen geben die Ladung der Gase an. Man erkennt hier bereits bei sehr kleinem Säuregehalt eine Zeichenumkehr; dieselbe ist später auch von Bloch [28] und früher bereits von Thomson auch bei fallenden Strahlen beobachtet worden (vgl. I, b). Diese Umkehr erfolgt bei Wasserstoff viel früher als bei Sauerstoff. Bei starken Konzentrationen nimmt die Wirkung ab in Übereinstimmung mit früher besprochenen Versuchen. Diese Abnahme ist auch bei Kalilauge und Kupfersulfat gefunden worden.

Pacini [25, 26] hat sich mit dem Einfluß kleinster Beimengungen zum Wasser auf die Aufladung desselben beim Hindurchperlen von reiner trockener Luft beschäftigt. Er hat durch mehrfache Destillation und Benutzung der Erfahrungen von Kohlrausch ganz reines Wasser hergestellt und dies mit genau bestimmten Mengen fremder Substanzen versetzt. Leider ist das reine Wasser selbst nicht näher untersucht worden. Verf. findet, daß alle Zusätze von saurem Charakter das Vorzeichen der Flüssigkeitselektrisierung bei zunehmender Konzentration nicht ändern, während alle Zusätze von basischem Charakter bei bestimmter Konzentration eine Zeichenumkehr herbeiführen. Das Ergebnis ist aber nicht mit allen Erfahrungen in Einklang, wie der obige Fall der Schwefelsäure zeigt.

Weitere Untersuchungen zahlreicher Flüssigkeiten sind in letzter Zeit von de Broglie [32] gemacht worden. Er glaubt darnach, alle Flüssigkeiten in zwei getrennte Gruppen, in wirksame (aktive) und unwirksame (inaktive), scheiden zu können. Zu den ersteren würden das Wasser, die Alkohole, Äther, Azeton, Anilin, Schwefelsäure usw. gehören, zu den letzteren z. B. Benzin, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Quecksilber. Jede nachweisbare Wirkung sollte der Gegenwart von Wasser beizuschreiben sein, das sich als Beimengung, wenn auch nur in Spuren, in wirksamen Flüssigkeiten finden könnte.

Wie weit diese Auffassung berechtigt ist, lassen die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Gegen sie sprechen vor allem die älteren Untersuchungen an Quecksilberstrahlen (vgl. I, b), deren Ergebnisse eher vermuten ließen, daß das Ausbleiben des Effekts im obigen Fall auf mangelnder Reinheit des Quecksilbers beruhen könnte. Daß dasselbe besser von jeder Feuchtigkeit befreit sein sollte als in jenen älteren Versuchen, geht aus den Angaben des Verf. jedenfalls nicht hervor. Auch würde die außerordentlich charakteristische Wirkung jeder Substanz kaum zu erwarten sein, wenn nur jeweils dem Wassergehalt derselben der Effekt zukommen würde. Eine gewisse sekundäre Wirkung des Wassers — Beeinflussung der Dissoziationsverhältnisse der Flüssigkeit — erscheint allerdings in gewissen Fällen, wie bei den starken Säuren, angedeutet.

Zu beachten ist außerdem, daß die Größe des meßbaren Effekts wesentlich beeinflußt sein kann von der in verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Art der Blasenbildung und der durch die Größe der inneren Reibung der Flüssigkeit bedingten Geschwindigkeit des Verschwindens flüssiger Oberfläche. In dieser Hinsicht bieten namentlich

viele Öle, die in der Tat wenig wirksam erscheinen, aber auch konzentrierte Schwefelsäure, wenig günstige Verhältnisse.

2. Es bleibt die Frage, ob die Sprudelwirkung im Gase nur Ladungen eines Zeichens erzeugt oder ob gleichzeitig beide Elektrizitäten auftreten. Erste Beobachtungen einer durch Sprudeln hervorgerufenen Leitfähigkeitserzeugung für beide Elektrizitäten, also des Auftretens beider Elektrizitätsträger, haben J. J. Thomson [21, 22] und Himstedt [23] gemacht. Doch ist nachträglich wahrscheinlich geworden, daß bei allen ihren Versuchen radioaktive Erscheinungen beteiligt waren, so daß sie für unsere gegenwärtigen Zwecke ausscheiden. Später haben Bloch [28, 30] und de Broglie [29] gezeigt, daß alle von ihnen betrachteten Flüssigkeiten der Luft beide Elektrizitäten zuführen; wie weit dabei der Flüssigkeitsstaub die eine Ladung beeinflußte, ist nicht streng entschieden worden. Die Verhältnisse scheinen den früher (I. u. II.) besprochenen völlig analog zu sein (vgl. VII.).

3. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit des beobachtbaren Effekts von den Versuchsbedingungen hat zuerst Fischer [20] durchgeführt. Die durch Wasser hindurchgesaugte Luft trat unmittelbar nach dem Austritt aus dem abgeschlossenen Wasserbehälter in ein mit Metalldraht gefülltes isoliertes Filter zur Messung der Luftladung; das Wassergefäß war ebenfalls isoliert zur Ermöglichung der gleichzeitigen Messung der auftretenden Flüssigkeitsladung. Die Größe beider Ladungen fand sich dabei sehr nahe gleich, nur im Vorzeichen entgegengesetzt. Eine ähnliche Untersuchung, aber mit ausschließlicher Messung der auftretenden Wasserelektrisierung, hat Wolf [24] unternommen.

Von Interesse ist die Feststellung Fischers, daß keinerlei Elektrizitätserregung beobachtbar wird, wenn das Wasser kocht, so daß Dampfblasen aus ihm entweichen. Die Verschiedenheit der Natur beider zusammenwirkenden Substanzen zeigt sich hier wieder als notwendige Bedingung für die Elektrizitätsentwicklung (vgl. I, b).

Beide Beobachter finden übereinstimmend, daß die Aufladung von Luft und Wasser mit zunehmender Durchströmungsgeschwindigkeit wächst, aber etwas langsamer als proportional. Bei konstant bleibendem Durchflußvolumen ist die Wirkung um so größer, je kleiner die Ausströmungsöffnung, d. h. je kleiner die Blasen. Dies entspricht völlig den früher an fallenden Tropfen gemachten Beobachtungen.

Zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangen beide Beobachter aber hinsichtlich des Einflusses der Sprudeltiefe. Während Fischer mit wachsender Steighöhe der Blasen zunehmende Wirkung findet, und

zwar namentlich auch dann, wenn die Blasen in einer nahezu horizontalen Röhre mit konstant bleibender Größe und offenbar auch wenig veränderlichen Geschwindigkeit sich bewegen, beobachtet Wolf zunehmende Wirkung mit abnehmender Tiefe mit einem mehrfach konstatierten Maximum bei 3—4 cm unter der Oberfläche. Dieser Widerspruch scheint nicht aufgeklärt.

Ein ebensowenig klares Ergebnis von hierher gehörigen Versuchen teilt Piva [27] mit, der findet, daß bei Steigerung des Gasdrucks die Ladung einer Anzahl durchströmter Flüssigkeiten abnimmt und in manchen Fällen sogar eine Umkehr des Zeichens auftritt, während von Kösters [39] mit steigendem Gasdruck eine kräftige Steigerung der Sprudelwirkung beobachtet worden ist.

Über den der Sprudelwirkung zugrunde liegenden Mechanismus vermögen diese Versuche daher keine sicheren Angaben zu machen. Auch einige zu diesen Fragen angestellte Beobachtungen von de Broglie und Brizard [31] und von Bloch [43] vermögen nicht zu entscheiden, wie weit die Elektrizitätsentwicklung an die Blasenbildung im Innern der Flüssigkeit geknüpft ist und wie weit die äußere Oberflächenschicht am Ort des Zerplatzens der Blasen mitbeteiligt ist. Die erstgenannten Beobachter bedeckten eine aktive Flüssigkeit, durch welche Luft hindurchgeblasen wurde, mit einer inaktiven Flüssigkeit und fanden hierdurch nur eine geringfügige Verringerung des zuvor gemessenen Effekts; sie schließen, daß die Doppelschichtbildung im Innern der aktiven Flüssigkeit das Maßgebende sei, und daß diese Schicht durch die inaktive Flüssigkeit hindurchgeführt werde. Bloch fand dagegen ein Verschwinden des Effekts, wenn er auf verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, durch welche Wasserstoff perlte, eine inaktive Flüssigkeit, wie Benzin oder Vaselinöl, schichtete; der Effekt verschwand aber auch beim Überschichten einer aktiven Flüssigkeit, wie Azeton oder Alkohol.

Kapitel IV.

Sonstige mechanische Änderungen flüssiger Oberflächen.

Ist das rasche Verschwinden flüssiger Oberfläche die einzige Bedingung für die Elektritätsentwicklung an der Kontaktstelle zwischen Flüssigkeit und Gas, so muß der Effekt völlig unabhängig sein von der besonderen Art der Oberflächenveränderung. Von dieser Vorstellung ausgehend hat Holmgren [18] bereits frühzeitig eine Reihe verschiedener Verfahren angegeben, welche auf rein mechanischem Wege tatsächlich die verlangte Wirkung erreichen lassen.

Holmgren zeigte, daß durch Reiben oder Aneinanderpressen von nassen Tüchern und rasches Entfernen derselben voneinander eine positive Aufladung derselben nachweisbar wird, während die an der Berührungsstelle entweichende Luft negative Ladung erhält.

Wird ein feuchtes Tuch dagegen nur in Luft bewegt, so findet keinerlei Aufladung statt; die elektrisierte Gasbelegung kann also durch einen Luftstrom allein nicht entfernt werden. Dies ist ohne weiteres verständlich bei Berücksichtigung der Tatsache, daß auch in stark bewegtem Gas die an die flüssige Oberfläche grenzenden Schichten in Ruhe bleiben. Dasselbe negative Resultat findet sich beim Hinüberstreichen jedes beliebigen Gasstroms über eine Flüssigkeitsoberfläche, solange die Oberfläche dadurch nicht intensive Formänderungen — Wellenbildung — erfährt. Daß im letzteren Falle Elektrizitätsentwicklung stattfindet, ist allerdings nicht ganz unwidersprochen. So glaubt Wolf [24] und auch Bloch [60], daß Elektrizitätsentwicklung hierbei nur dann auftrete, wenn Wasserteile von der Oberfläche abgetrennt werden.

Wird die Wasseroberfläche durch Eintauchen eines festen Körpers gestört, so läßt sich eine Elektrizitätsentwicklung mit Sicherheit nachweisen. Wolf hat zwar keine Wirkung beobachten können, wenn er Metallstücke in Wasser geworfen hat; doch scheiterte sein Versuch wohl nur an der Geringfügigkeit des hierbei zu erwartenden Effekts. Holmgren führte gegen eine Wasseroberfläche mittels eines Stimmgabelunterbrechers, an dem Stäbe aus verschiedenem Material befestigt waren, dauernd mechanische Stöße aus und fand auf diese Weise elektrische Ladung sowohl im Wasser als in der umgebenden Luft, beide mit richtigem Zeichen. Das zeigte sich in derselben Weise, ob die Stöße von oben oder vom Innern des Wassers aus gegen die Oberfläche gerichtet waren. Durch rechnerische Überlegung konnte er zeigen, daß die verausgabte mechanische Energie und die erhaltene elektrische Energie einander proportional waren. Vorausgesetzt ist bei der Deutung der Versuche allerdings, daß ein Abtrennen von Flüssigkeitsteilen nicht stattgefunden hat. Es muß dann auch das oszillierende mehr oder weniger tiefe Eintauchen eines Zylinders in eine Flüssigkeit, wo ein Zerspritzen der letzteren noch besser ausgeschlossen ist, zu positivem Ergebnis führen.

Als ein Spezialfall der Elektrizitätsentwicklung durch mechanische Veränderung einer an ein Gas grenzenden Oberfläche wird auch die Erzeugung der Reibungselektrizität aufzufassen sein, wo nur an Stelle

der Flüssigkeit meist ein fester Körper als beteiligte Substanz in Betracht kommt.

Kapitel V.

Elektrizitätserregung bei chemischer und elektrolytischer Gasentwicklung aus Flüssigkeiten.

1. Daß bei chemischer Gasentwicklung aus Flüssigkeiten eine Elektrizitätsentwicklung auftritt, ist eine bereits sehr frühzeitig erkannte Tatsache. So haben schon Lavoisier und Laplace [33] beobachtet, daß Wasserstoff, der bei heftiger Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisen frei wird, starke positive Ladung besitzt. Die Erscheinung wurde dem chemischen Vorgang zugeschrieben und blieb in der Folgezeit lange ohne weitere Beachtung.

Erst Hankel [34] hat den Gegenstand neu aufgenommen und mit Benutzung seines empfindlicheren heterostatischen Elektroskops näher untersucht. Er läßt verschiedene verdünnte Säuren aus einem Glastrichter auf ein Zinkblech und von da in eine Platinschale tropfen und beobachtet in den meisten Fällen negative Ladung des Zinks und der Säure, woraus zu schließen ist, daß der gebildete Wasserstoff mit positiver Ladung entweicht. Die negative Ladung der Flüssigkeit tritt auch auf, wenn Zinkstücke in einer Schale mit Schwefel- oder Salzsäure übergossen werden. Die Aufladung wird verringert, wenn Schaumbildung stattfindet oder die Leichtflüssigkeit der Säure durch größere Konzentration oder das Neuauftreten einer verunreinigenden Substanz beeinträchtigt wird. In letzterem Fall kann auch eine Umkehr des Zeichens eintreten. Verf. führt die Elektrizitätserregung auf den Kontakt zwischen Metall und Flüssigkeit zurück und glaubt, daß das gebildete Gas die Ladung des Metalls mit sich führe und dadurch in der Flüssigkeit überschüssige Ladung des entgegengesetzten Zeichens zurücklasse. Würde das Gas am raschen Austreten behindert, so würde es einen Teil oder sogar den Gesamtbetrag seiner Ladung der Flüssigkeit abgeben können und dadurch den Effekt verringern oder gänzlich vernichten. Abgesehen von der Auffassung der Ursache der Gaselektrisierung lassen sich diese Vorstellungen vollständig auf die früher besprochene, zeitlich aber erst lange nach Hankel beobachtete Sprudelwirkung übertragen.

Einen Schritt weiter gelangt Enright [35], der die Hankelsche Untersuchung fortgeführt und ergänzt hat. Er hat zuerst nachgewiesen, daß Gas und Flüssigkeit tatsächlich entgegengesetzt gleich starke Elektrisierung erleiden, was oben ohne Beweis vorausgesetzt war. Wird

nämlich das Gas am Ausströmen aus dem Entwicklungsgefäß verhindert, so ist keine Ladung des letzteren nachweisbar. Wurde die Gasladung für sich gemessen, so fand sie sich allerdings, offenbar infolge von Verlusten, immer etwas kleiner als die entgegengesetzte der Säure. Die große Variabilität der Erscheinung gab Anlaß, den Einfluß der Natur der Flüssigkeit und des Gases näher zu untersuchen. Dabei fand sich, daß jede Reaktion, welche zum Entweichen einer Substanz in die Luft führt, elektrische Ladungen erzeugt. Das Auftreten der Ladung scheint darnach nicht an den chemischen Prozeß gebunden zu sein, und ebensowenig scheint das Vorzeichen der Elektrisierung des Gases und der Flüssigkeit vom Kontakt der beiden chemisch reagiegierenden Substanzen abzuhängen, sondern vielmehr die Wirkung des Kontakts zwischen Flüssigkeit und gebildetem Gas zu sein. Enright mußte darnach erwarten, auch dann Elektrizitätsentwicklung zu finden, wenn er unabhängig von jedem chemischen Prozeß gewöhnlichen, unelektrischen Wasserstoff durch Salzsäure hindurchbläst. Dieser Versuch ergab aber aus nicht recht ersichtlichen Gründen ein negatives Resultat. Man ersieht aber, wie nahe Enright daran war, nicht nur die Sprudelelektrizität zu entdecken, sondern auch die bei chemischen Prozessen beobachtbare Elektrizitätsentwicklung auf die gleichen Ursachen zurückzuführen.

2. Im Jahre 1897 zeigte Townsend [36, 37], daß auch elektrolytisch gebildete Gase elektrische Ladung mit sich führen. Es wird:

	entwickelt aus	
	Schwefelsäure	Kalilauge
Wasserstoff	+	+
Sauerstoff	+	—

Die Elektrolyse von Salzsäure liefert bei Verwendung von Platin-Elektroden ebenfalls positiven Wasserstoff; bei Kohle-Elektroden geht aber die anfänglich auftretende positive Ladung des Wasserstoffs sehr rasch in negative über. Die Natur der Elektroden spielt darnach eine Rolle.

Diese Versuche sind von Kösters [39] wiederholt worden. Er weist zum erstenmal nach, daß die auftretenden Ladungen hier ebenso wie bei der Gasentwicklung auf chemischem Wege tatsächlich auf die die zu dieser Zeit bereits bekannte Sprudelwirkung zurückzuführen sind. Werden nämlich die oben genannten Gase durch die betreffenden Flüssigkeiten in Blasen hindurchgeführt, so erhielten die Gase den ganz entsprechenden Ladungssinn. Bombensauerstoff wurde allerdings beim Durchleiten durch Kalilauge positiv, elektrolytischer Sauerstoff aber wurde negativ.

In quantitativer Hinsicht aber läßt sich zunächst keine Identität der beiden Wirkungen konstatieren. Die elektrolytische Wirkung ist immer sehr viel, bis 1000fach, größer als die für die gleichen Substanzen gewöhnlich auftretende Sprudelwirkung. Eine Ursache ist jedenfalls in der Verschiedenheit der Blasengröße zu suchen. Die außerordentliche Feinheit der elektrolytisch auftretenden Bläschen, die künstlich kaum zu reproduzieren ist, muß in der Tat nach früher Besprochenem eine wesentliche Steigerung des Effekts herbeiführen. Auch vermag wohl die große Heftigkeit des Zerplatzens solcher Bläschen und die durch den dabei auftretenden Flüssigkeitsstaub verursachte Konservierung der in Freiheit gesetzten Elektrizitätsträger eine weitere Begünstigung der Wirkung zu bringen. Wie weit außerdem die besondere Reinheit der elektrolytischen Gase zu einer Erhöhung des Effekts führen kann, bleibt noch unbestimmt. Ein unverständlicher Kontrast zwischen beiden Phänomenen scheint hiernach jedenfalls nicht zu bestehen. Die Elektrizitätsentwicklung bei chemischen und elektrolytischen Gasentwicklungen aus Flüssigkeiten erscheint somit allgemein als ein Spezialfall der Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen. Diese Vorstellung findet sich neuerdings mehrfach bei de Broglie und Brizard [40, 42] reproduziert.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch in solchen Fällen, wo Gase etwa aus festen Substanzen gebildet werden, die dabei auftretende Änderung fester oder aus vorhandenem Kristallwasser oder durch Schmelzen der Substanz gebildeter flüssiger Oberfläche die Ursache der beobachtbaren Elektrisierung sein kann. Daß die chemischen Umsetzungen selbst die elektrischen Ladungen hervorrufen sollten, ist namentlich mit der Geringfügigkeit des elektrischen Effekts schwer in Einklang zu bringen. Aus Beobachtungen von Cunningham und Mukerji [1]) über die Elektrisierung des durch Erhitzen verschiedener Substanzen gewonnenen Sauerstoffs geht beispielsweise hervor, daß auf 10^{12} gebildeter Moleküle jeweils nur etwa ein einziges geladenes Molekül kommt.

3. Daß auch in chemisch und elektrolytisch erhaltenen Gasen gleichzeitig beide Elektrizitäten in verschiedener Zahl auftreten, hat bereits Townsend beobachtet und später auch Villari [38], Reboul [41] und Bloch [43] gezeigt. Auch hier ist Mitbeteiligung geladenen Flüssigkeitsstaubs anzunehmen. Nach Villari wird beispiels-

1) J. A. Cunningham u. S. Ch. Mukerji, Der elektrische Zustand naszierender Gase. Dieses Jahrb. 4, 370, 1907.

weise die negative Ladung, die aus verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch entstandener Wasserstoff in kleinem Betrag besitzt, wesentlich verringert dadurch, daß dem Gas der Wassergehalt entzogen wird; die Größe der positiven Ladung bleibt hierbei unverändert (vgl. VII.).

Kapitel VI.

Elektrizitätsentwicklung durch Verdampfung.

Der Verdampfungsprozeß stellt einen besonderen Fall beständiger Oberflächenerneuerung dar, so daß es wichtig ist, festzustellen, wie weit er etwa von elektrischen Vorgängen begleitet sein könnte.

Diese Frage ist schon frühzeitig Gegenstand weitgehender experimenteller und theoretischer Versuche gewesen, da man von ihrer Lösung vor allem wesentliche Förderung der Kenntnis der Ursachen der atmosphärischen Elektrizität erhoffte. Es waren vornehmlich zwei Vorstellungen, welche die Grundlage der Hypothesen der atmosphärischen Elektrizität bildeten. Die erste nimmt an, daß durch Verdampfung einer Flüssigkeit auf irgendeine nicht näher präzisierte Weise Elektrizität erzeugt werde. Sie wurde von Volta (1782) aufgestellt und hat nachher in Pouillet, Tait und Wanklyn Anhänger gefunden. Die zweite Vorstellung nimmt an, daß der von einer elektrisierten Flüssigkeit aufsteigende Dampf die Fähigkeit habe, deren Ladung durch Konvektion fortzuführen, so daß ein Elektrizitätstransport zwar nicht von neutralen, aber von geladenen Flüssigkeiten beim Verdampfen zu erwarten wäre. Sie ist von Franklin, E. Becquerel und de la Rive vertreten, von Buff [45] geprüft und in neuerer Zeit auch von Exner [47] benutzt worden.

Die ersten sicheren experimentellen Untersuchungen hat Blake [46] ausgeführt. Er stellte einer mit Flüssigkeit gefüllten Schale eine Metallplatte gegenüber und verband diese mit einem zum Quadrantelektrometer geleiteten Kohlrauschschen Kondensator. Dabei fand sich weder beim Verdunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Verdampfen der auf dem Sandbad zum Sieden erhitzten Flüssigkeit irgendwelche Ladung an der exponierten Platte, ob nun die Flüssigkeit zur Erde geleitet oder stark aufgeladen war. Dies wurde für Wasser und Quecksilber nachgewiesen.

Zum gleichen negativen Ergebnis gelangte Schwalbe [48] bei etwas abgeänderter Wiederholung dieser Versuche mit gesteigerter Meßempfindlichkeit.

Demgegenüber hat Pellat [49] Beobachtungen mitgeteilt, die ihn zu einem positiven Ergebnis zu führen schienen. Er stellte eine mit

Wasser gefüllte flache Messingschale auf Paraffinsäulen isoliert unter eine Glasglocke, lud sie auf etwas über 100 Volt auf und beobachtete den in etwa $1^1/_2$ Stunden auftretenden Ladungsverlust. Dabei fand sich ein Verlust, der bei nasser Schale 9—13 Proz. größer war als bei trockener Schale.

Die Deutung dieser Versuche in dem von Pellat geäußerten Sinn erscheint von vornherein als unsicher, solange der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Isolationsfähigkeit der Stützen nicht genau verfolgt ist. Die Wiederholung der Versuche unter günstigeren Bedingungen durch Schwalbe [50] und Beggerow [51] führte zu keiner Bestätigung. Es fand sich vielmehr, daß auch bei der vergrößerten Empfindlichkeit der letzten Messungen ein positives Ergebnis in keiner Weise zu erhalten ist. Zum gleichen Resultat gelangte neuerdings Gallarotti [52]. Er folgerte, daß der Elektrizitätsverlust einer Wasserfläche von 1 cm^2 durch Verdunstung kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ stat. E. pro Sek. sein müsse. Der Effekt wäre darnach — wenn überhaupt vorhanden — mehr als 10000 mal kleiner, als wie er beim Auffallen eines Tropfens von gleicher Oberfläche auf ein Hindernis beobachtet werden kann.

Nach diesen Ergebnissen sind beide oben erwähnten Vorstellungen als widerlegt zu betrachten. Die erstere aber berührt sich mit den Fragen des gegenwärtigen Berichts insofern, als die gewonnenen Erfahrungen das Auftreten einer Elektrizitätsentwicklung bei der Verdampfung als durchaus möglich erscheinen lassen [1]). Es bedarf deshalb der näheren Prüfung der gegenseitigen Beziehung beider Erfahrungsgebiete zueinander.

Die früheren Untersuchungen lehren hierzu, daß eine Elektrizitätsentwicklung nicht erwartet werden kann in den Fällen, wo die die veränderliche Kontaktfläche begrenzenden Substanzen eine Flüssigkeit und ihr eigener Dampf sind. Das wird bei ausgekochten Flüssigkeiten aber der Fall sein sowohl bei der Blasenbildung aus dem Innern als auch bei Verdampfen der Oberfläche. Die Versuchsbedingungen würden dementsprechend nur dann im Sinne unserer gewonnenen Vorstellungen günstige sein, wenn etwa über die lebhaft verdampfende Oberfläche einer Flüssigkeit dauernd ein kräftiger Gasstrom geblasen würde, der

1) Wie weit die in vielen Fällen deutlich erkannte Steigerung der Elektrizitätsentwicklung mit zunehmender Temperatur der Flüssigkeit vielleicht auf Mitwirkung eines Verdunstungseffekts hinweisen könnte, muß völlig dahingestellt bleiben. Die Änderung der Dissoziationsverhältnisse der Flüssigkeit vermag die Steigerung jedenfalls nicht vollständig zu erklären, da diese auch bei dest. Wasser beobachtbar ist.

zur Ausbildung einer Kontaktstelle zwischen Flüssigkeit und fremdem Gas führen könnte. Elektrizitätsentwicklung wäre dann zu erwarten so lange, als eine rasche Fortführung des Gases durch den neugebildeten Dampf möglich ist. Die Heftigkeit dieser Fortführung mag dabei eine wichtige Rolle spielen, so daß der Effekt vielleicht am ersten bei sehr plötzlichem Verdampfen von Wassertropfen vermutet werden könnte. Möglich erscheint auch, daß das Gas die Ladung der äußeren Belegung und der Dampf die Ladung der inneren Belegung tragen könnte; die Flüssigkeit würde dann neutral bleiben können.

Versuche, welche neuerdings unter besonderen Umständen eine Elektrizitätsentwicklung durch Wasserverdunstung anzudeuten scheinen, sind gelegentlich von Kolhörster [53] mitgeteilt worden. Derselbe fand in Zylinderkondensatoren merkliche Leitfähigkeit, wenn Wasser in dieselben eingeführt wurde, und zwar schien der Effekt so lange zu bestehen, bis eine Sättigung des abgeschlossenen Raumes erreicht war. Die Versuche bedürfen aber jedenfalls der Nachprüfung. Einige vom Ref. ausgeführte Beobachtungen dieser Art haben ihn bis jetzt von der Reellität der Erscheinung nicht überzeugen können.

Kapitel VII.

Natur der im Gase auftretenden Elektrizitätsträger.

Die Untersuchung der Frage nach der Natur der im Gase auftretenden Elektrizitätsträger ist für die Kenntnis des gesamten Erzeugungsmechanismus der Gasladung von besonderer Bedeutung. Die Eigenschaften der Träger sind im wesentlichen durch ihre Größe und die Natur der Substanz, aus der sie bestehen, bestimmt. Der experimentellen Ermittlung ist in erster Linie die Trägergröße zugänglich. Sie ergibt sich in bekannter Weise aus der leicht meßbaren Trägerbeweglichkeit in elektrischen Feldern, während Messungen der Trägerdiffusion gleichzeitig zur Kenntnis der Masse derselben führen. Für die Bestimmung der Trägersubstanz bedarf es meist von Fall zu Fall verschiedener Versuchswege wie etwa der Untersuchung des Einflusses hoher oder tiefer Temperatur, hygroskopischer Mittel usw. auf die meßbare Anzahl und Größe der Träger.

1. Erste Beobachtungen dieser Art sind von Kaehler [6] für die durch dest. Wasser und Kochsalzlösungen beim Auftreffen fallender Strahlen auf ein benetztes Hindernis erzeugten Elektrizitätsträger in Luft ausgeführt worden. Als Meßmittel dienten der Netz- und der

Zylinderkondensator, durch welche die elektrisierte Luft unmittelbar vom Erzeugungsort der Träger hindurchgeführt wurde.

Die Beweglichkeit der Elektrizitätsträger im elektrischen Felde ergibt sich beim Netzkondensator aus dem Vergleich mit der meßbaren Geschwindigkeit eines der Trägerbewegung entgegengerichteten Luftstroms. Befindet sich beispielsweise ein positiver Träger (Fig. 9) zwischen zwei Netzen, von denen das eine mit dem anfänglich geerdeten Elektrometer, das andere V etwa mit dem positiven Pol einer Spannungsquelle in Verbindung steht, so wird er sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes mit einer Geschwindigkeit von $\omega \cdot \frac{V^{\text{Volt}}}{a^{\text{cm}}}$ gegen E bewegen. Strömt nun die Luft zwischen den Netzen in ent-

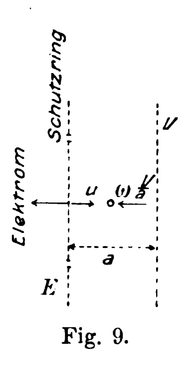


Fig. 9.

gegengesetzter Richtung mit einer Geschwindigkeit $u > \omega \cdot \frac{V}{a^{\text{cm}}}$, so wird der Träger nicht an E gelangen können, sondern mit der Differenz der Geschwindigkeiten sich in Richtung des Luftstroms fortbewegen. Er kann das Netz E aber gerade erreichen, wenn $u = \omega \cdot \frac{V}{a^{\text{cm}}}$ ist. In diesem Fall findet Entladung des Trägers am Netz, also positive Aufladung des Elektrometers statt. Die sogen. Wanderungsgeschwindigkeit ω des Trägers, d. i. die Beweglichkeit im Felde 1 Volt/cm, ist dann ohne weiteres aus vorstehender Beziehung zu entnehmen.

Beim Zylinderkondensator (Fig. 10), dessen Innenelektrode mit dem anfänglich geerdeten Elektrometer, dessen Außenelektrode V auf etwa positive Spannung geladen ist, bewegt sich ein positiver Elektrizitätsträger unter der Wirkung des elektrischen Feldes in radialer Richtung gegen die Innenelektrode. Strömt nun die Luft in axialer Richtung, so bewegt sich der Träger auf einer Parabel-

bahn. Er kann, falls er durch die äußerste Peripherie in den Kondensator eintritt, die Innenelektrode gerade noch erreichen, wenn die außen angelegte Spannung

$$V = \frac{Q}{2\pi l} \log \frac{r_a}{r_i} \cdot \frac{1}{\omega}$$ [1])

ist. (Q = durchströmende Gasmenge pro Sek., r_a und r_i = Radius der äußeren bzw. inneren Elektrode, l = Länge der letzteren.) Die Innenelektrode fängt in diesem Fall gerade alle in den Kondensator eintretenden Träger ab, V ist dann die sogen. Sättigungsspannung. Ihre Kenntnis läßt nach obigem ω berechnen.

Wie bereits erwähnt, erzeugt dest. Wasser in Luft ausschließlich negative Elektrizitätsträger. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit findet Kaehler mit dem Netzkondensator zu 4,17 cm/sec pro Volt/cm. Würden diese Träger einzelne Moleküle der Luft sein, so wäre nach einer von Lenard[2]) gegebenen quantitativen Beziehung ω = 11,34 cm/sec zu er-

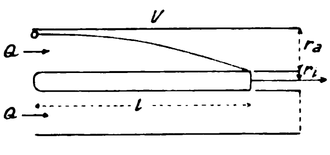


Fig. 10.

warten. Ihre Größe erscheint darnach als etwa die doppelte der Moleküle der Luft. Kochsalzlösungen erzeugen, wie von Kaehler zuerst gezeigt worden ist, sowohl positive als negative Elektrizitätsträger. Von diesen findet er die negativen wieder leicht beweglich, während die positiven im Zylinderkondensator die außerordentlich geringe Beweglichkeit von etwa $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec pro Volt/cm zeigen.

Diese Verhältnisse sind von Aselmann [54] einer sehr eingehenden kritischen Untersuchung unterworfen worden. Er gelangt zu der wichtigen Erkenntnis, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der durch dest. Wasser wie auch durch Kochsalzlösungen erzeugten Elektrizitätsträger keine einheitliche ist, sondern daß gleichzeitig sehr verschiedene Beweglichkeiten vorkommen, woraus zu schließen ist, daß die Größe der Träger eine verschiedene ist. Die Deutung der Kaehlerschen Beobachtungen, die noch auf der Annahme einheitlicher Träger

1) Vgl. [55].
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 313, 1900.

beruhte, war dadurch zu modifizieren. Es ergab sich dann für die Beweglichkeiten das folgende Bild.

Tabelle VIII.

Erzeugende Flüssigkeit	Ladung der Träger	Wanderungsgeschwindigkeit in cm sec pro Volt/cm
Dest. Wasser	neg.	4,0 bis $1,6 \cdot 10^{-2}$ für die größere Anzahl $1,6 \cdot 10^{-2}$ bis $2,7 \cdot 10^{-4}$ für die kleinere Anzahl
0,2 proz. *NaCl*-Lösung	pos.	$8,8 \cdot 10^{-2}$ bis $6,06 \cdot 10^{-4}$ für die größere Anzahl $6,06 \cdot 10^{-2}$ bis $3,43 \cdot 10^{-4}$ für die kleinere Anzahl
	neg.	4,0 bis $1,94 \cdot 10^{-3}$

Es sind also in allen Fällen sehr geringe Wanderungsgeschwindigkeiten zu finden. Die vorkommenden Träger sind darnach in der großen Mehrzahl außerordentlich groß und mit einzelnen Molekülen der Luft in keiner Weise mehr zu vergleichen. Für die negativen Träger finden sich teilweise größere Beweglichkeiten als für die positiven und diese wieder erscheinen bei der Kochsalzlösung noch etwas größer als bei dest. Wasser.

Ganz entsprechende Verhältnisse hat Becker [55] bei den Trägern der Quecksilberfallelektrizität beobachtet und systematisch verfolgt. Auch hier treten gleichzeitig Träger sehr verschiedener Größe auf. Dabei findet sich aber das neue Ergebnis, daß diese Größe in zeitlich fortschreitendem Wachstum begriffen ist. Bei Wasserstoff beispielsweise herrschten, möglichst unmittelbar nach erfolgter Bildung gemessen, die größeren Beweglichkeiten von etwa 0,96 bis 0,015 cm/sec für 1 Volt/cm vor, und langsamere Träger zeigten sich, von etwa $6,2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ cm/sec rasch an Zahl abnehmend, nur in geringfügigem Betrag. Durch Einschaltung einer 0,8 cm weiten und 64 cm langen Messingröhre zwischen Erzeugungs- und Meßraum, wodurch das Alter der Träger (die Zeit von der Erzeugung bis zur Messung) von 0,33 auf 1,66 Sek. erhöht wurde, wurde die meßbare Menge schneller Träger stark reduziert, während andererseits jenseits 90 Volt (am Zylinderkondensator) ein Neuauftreten zuvor nicht vorhandener größerer Träger zu beobachten war. Die weitere Erhöhung des Trägeralters auf 12,47 Sek. ließ in kleinem Betrag noch eine weitere Verringerung der Trägerbeweglichkeit erkennen. Es geht dies aus dem in Fig. 11 gezeichneten Verlauf der mit dem Zylinderkondensator erhaltenen Kurven *a*, *b* und *c* hervor; mit zunehmendem Trägeralter rückt die sogen. Sättigungsspannung mehr nach größeren Werten.

Nach diesen Beobachtungen ist das Auftreten so sehr verschiedener Trägergrößen jedenfalls zu einem Teil einer allmählichen Vergrößerung ursprünglich kleinerer Elektrizitätsträger zuzuschreiben. Diese Vergrößerung wird als eine Anlagerung anderer Bestandteile aufzufassen sein, deren Natur noch näher zu betrachten ist. Die Versuche lehren, daß diese Anlagerung sich offenbar in der Hauptsache unmittelbar nach der Trägerbildung vollzieht und nach kleiner meßbarer Zeit bereits nur noch langsam und in geringem Maße fortschreitet.

Auch Lonsdale [8] gibt für die Trägerbeweglichkeit der Quecksilberfallelektrizität kleine Werte von 0,004—0,013 cm/sec an. Seine

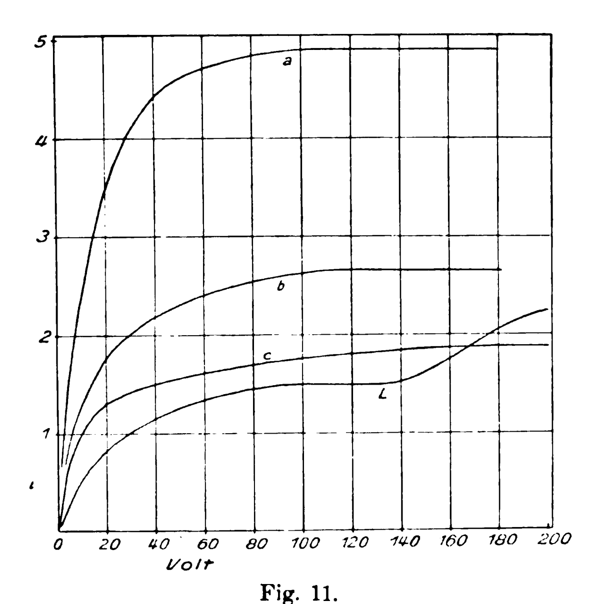


Fig. 11.

mit dem Zylinderkondensator erhaltenen Kurven zeigen aber eine eigenartige Abweichung (Fig. 11, L) von den von Becker beobachteten Kurven. Er glaubt aus dem streckenweise horizontalen Verlauf (bei 100 Volt) schließen zu müssen, daß unter den Trägern neutrale Dupletts vorhanden seien, die durch eine Aneinanderlagerung zweier entgegengesetzt geladener Träger sich gebildet hätten und die in schwachen Feldern, bis etwa 100 Volt der Kurve, beständig seien, in stärkeren Feldern aber zersprengt und dann erst im Kondensator abgefangen würden. Wie weit solche Dupletts tatsächlich bestehen könnten oder der Kurvenverlauf durch störende Vorgänge im Kondensator

(etwa Wirbelbildung) beeinflußt sein könnte, muß dahingestellt bleiben. (Siehe auch I 10.)

2. Das in den vorhergehenden Fällen nachgewiesene Vorhandensein großer und nicht einheitlich wandernder Elektrizitätsträger zeigt sich auch in allen anderen Fällen der Trägererzeugung durch Änderung flüssiger Oberflächen. Nach Beobachtungen von Eve [12] können die durch Zerstäubung hervorgerufenen Elektrizitätsträger sehr intensive elektrische Felder teilweise passieren, ohne abgefangen zu werden. Ihre Diffusion ist entsprechend sehr gering, so daß beispielsweise die Träger von destilliertem Wasser nach Passieren von 6 mm weiten und 13 m langen Röhren noch zur Hälfte vorhanden sein können. Von den durch Benzylalkohol erzeugten Trägern waren selbst nach 2 Stunden noch etwa 3 Proz. nachweisbar. Ähnliche Verhältnisse findet Bloch bei den auf elektrolytischem Wege entstehenden Trägern [43] und auch bei den Trägern der Sprudelelektrizität [28]. Deren mittlere Beweglichkeit scheint nach Bloch in erheblichem Maße von der Natur der Flüssigkeit abzuhängen. Während diese bei destilliertem Wasser etwa 0,1 — 0,2 cm/sec pro Volt/cm beträgt, würde sie bei verdünnter Schwefelsäure auf etwa 0,003 cm/sec herabgehen, mit steigender Verdünnung aber wieder größere Werte annehmen. Bemerkenswert ist, daß nach Trübi [17] auch die beim Abreißen einzelner Tropfen erzeugten Elektrizitätsträger kleine und nicht einheitliche Wanderungsgeschwindigkeiten zu besitzen scheinen. Das Ergebnis ist besonders wichtig deshalb, weil hier der Vorgang der Elektrizitätsentwicklung besonders einfach verläuft und eine Mitbeteiligung fremder Bestandteile weniger möglich erscheint.

3. Da die Größe der Träger nach der oben erwähnten Untersuchung jedenfalls zu einem Teil der Anlagerung gewisser Bestandteile an ursprünglich kleinere Träger zuzuschreiben ist, so ist die nähere Betrachtung der Frage nach der Natur der etwa in Betracht kommenden Bestandteile von Wichtigkeit. Die ältere Vorstellung, daß etwa die Moleküle des Gases unter dem Einfluß der elektrischen Anziehungskräfte der Träger sich zu größeren Komplexen um einen geladenen Kern gruppieren könnten, muß jedenfalls ausgeschaltet werden, nachdem sich durch die Untersuchungen von Lenard und Ramsauer[1]) und von Becker[2]) gezeigt hat, daß solche größere Komplexe aus Molekülen des reinen

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, 31. u. 32. Abh.; 1911, 16. u. 24. Abh.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 36, 209, 1911.

Gases in leitenden Gasen nicht auftreten. Ebenso muß nach denselben Untersuchungen die oft in der Literatur sich findende Vorstellung, nach der eine Wasserdampfkondensation auf ursprünglich molekularen Trägern ohne starke Übersättigung zur Trägervergrößerung führen soll, als den Tatsachen nicht entsprechend ausscheiden. Es bleibt darnach zunächst nur die Annahme einer Mitbeteiligung bestimmter Nebenprodukte der Wasserfallwirkung. Daß solche Produkte tatsächlich in großer Zahl auftreten können, ist vielfach nachgewiesen worden. Sie wirken ihrer Größe wegen besonders leicht als Kerne für Wasserdampfkondensation und sind auf diese Weise in vielen Fällen beobachtet worden, so von Wilson [10] und Barus [11] als Produkte der Zerstäubung, von Townsend [36], Bloch [43] und Lattey [44] bei elektrolytischer Gasentwicklung.

Es ist naheliegend, diese Produkte als feinste Stäubchen der benutzten Flüssigkeit aufzufassen, die entweder als Tröpfchen im Gase schweben oder durch Wasserabgabe zu festen Partikelchen geworden sind. Es bleibt dann die Frage, wie weit deren Vorhandensein tatsächlich das Auftreten der großen Elektrizitätsträger zu erklären vermag. Eingehende Beobachtungen hierzu sind namentlich von Aselmann [54] und Becker [55] gemacht worden.

Aselmann führt die von zerstiebenden Kochsalzlösungen kommende Luft durch einen Zylinderkondensator und dann in einen völlig entleuchteten Bunsenbrenner und untersucht die auftretenden Kochsalzstäubchen mit Hilfe der Flammenreaktion. Dabei zeigt sich, daß die große Mehrzahl der in reichlicher Menge nachweisbaren Stäubchen die gleiche positive Ladung trägt wie die Mehrzahl der vorhandenen Elektrizitätsträger, was tatsächlich auf Anlagerung solcher Träger an die Stäubchen hinweist. Da aber ein elektrisches Feld, welches nahe alle Elektrizitätsträger abzufangen vermag, noch keine merkliche Beeinflussung der Flammenreaktion erkennen läßt, so glaubt Aselmann annehmen zu können, daß die Zahl der Kochsalzstäubchen so gering sei, daß sie zur Ladung der Elektrizitätsträger nichts Merkliches beitrage. Er schließt daraus, daß die Elektrizitätsträger ihre Größe nicht der Mitwirkung jener Stäubchen verdanken würden. Die Berechtigung dieses Schlusses dürfte indes zu bezweifeln sein. Denn Aselmann gibt an, daß $1{,}5 \times 10^{-8}$ mg Kochsalz nötig sei, um eine Gelbfärbung der Bunsenflamme noch gerade eine Sekunde lang im Dunkeln sichtbar zu machen. Dies entspricht aber bereits einer Anzahl von 16×10^{10} Molekülen, während die Zahl der beobachteten Elektrizitätsträger wohl kaum mehr als 10^5 bis 10^6 pro Kubikzentimeter be-

tragen haben dürfte. Die zur Anlagerung an diese Trägerzahl notwendige Kochsalzmenge erscheint darnach so klein, daß sie noch völlig unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegen könnte. Wenn trotzdem die durch die Flammenfärbung erkennbare Kochsalzmenge elektrometrisch kaum meßbar war, so würde dies wohl durch ein großes Volumen dieser Stäubchen, worauf auch die kleine Wanderungsgeschwindigkeit hinweist, zu erklären sein.

Wesentlich geringere Konzentration des Flüssigkeitsstaubes hat Becker bei fallenden Quecksilberstrahlen nachgewiesen, so daß es in diesem Falle allerdings schwer fällt, alle beobachtbaren Elektrizitätsträger als beschwert durch Quecksilberstaub anzusehen. Eine sichere Entscheidung dürften indes auch diese Versuche kaum zulassen [1]). Eine solche müßte aber von den von Trübi angestellen Versuchen zu erwarten sein, da bei ihnen eine Mitwirkung von Flüssigkeitsstaub jedenfalls weitgehend reduziert ist. Bewährte sich das vorläufige Ergebnis, daß auch hier große Elektrizitätsträger überwiegend auftreten, so würde neben dem Flüssigkeitsstaub noch ein anderer der Anlagerung fähiger Bestandteil in den von rasch sich ändernden Flüssigkeitsoberflächen kommenden Gasen angenommen werden müssen, falls man nicht der speziellen Bildungsursache der Träger — dem Zerfall einer urspünglich kohärenten geladenen Gasschicht — einen Einfluß auf die Größe derselben zuschreiben will [2]).

4. Es bleibt noch die Frage zu entscheiden, wie weit vielleicht das gleichzeitige Auftreten beider Elektrizitäten im Gas die Folge des Vorhandenseins des vorstehend betrachteten Flüssigkeitsstaubes sein könnte. Da die Flüssigkeit in allen Fällen die entgegengesetzte Ladung des Gases annimmt, werden die Stäubchen in der Tat unmittelbar nach ihrer Bildung die Ladung der Flüssigkeit tragen, wie dies auch zuerst von Lenard nachgewiesen worden ist. Ist die Stäubchenzahl nicht wesentlich größer als die Anzahl gebildeter Elektrizitätsträger, so tritt, wie dies zuerst Aselmann gezeigt hat, eine Neutralisation und teilweise Umladung der Stäubchen ein; sie tragen in diesem Falle dieselbe Ladung, wie die etwa noch frei gebliebenen Elektrizitätsträger. Ihr Vorhandensein würde also eine gleichzeitig in merklichem Betrag vorkommende entgegengesetzte Ladung im Gas nicht erklären. Wäre die Stäubchenzahl aber, wie dies bei intensiver Zerstäubung möglich ist,

1) Auch der Ausfall von Versuchen mit zwischengeschalteten Kühlschlangen ist vielleicht wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der großen Träger nicht bindend.

2) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. **31**, 126, 1910 und **36**, 213, 1911.

wesentlich größer als die Zahl der Träger, so könnten, falls nicht eine vollständige Umladung der letzteren stattfände, beide Ladungen in merklichem Betrag nachweisbar werden. Die eine derselben würde aber etwa durch Wasserentziehung verschwinden müssen. Beobachtungen dieser Art sind, wie früher bereits erwähnt, von Villari [38] und Pomeroy [14] tatsächlich gemacht worden.

Nimmt man die Beobachtungen der unipolaren Leitfähigkeit der von destilliertem Wasser und in gewissen Fällen von fallendem Quecksilber kommenden Gase hinzu, so muß geschlossen werden, daß das Vorhandensein von Flüssigkeitsstaub das gleichzeitige Auftreten beider Ladungen in Gasen allgemein nicht erklärt, so daß andere Ursachen anzunehmen sind.

4. Zu erwähnen ist schließlich, daß die Anzahl der nachweisbaren Elektrizitätsträger, also auch die Größe des beobachtbaren Effekts, durch die auftretenden Flüssigkeitsstäubchen merklich verändert werden kann. Einerseits wird eine teilweise Neutralisation der Träger, also eine Verringerung der meßbaren Ladungen, stattfinden, andrerseits wird eine gewisse Konservierung derselben infolge der Massenvergrößerung Ladungsverluste verhindern.

B. Erklärungsversuche und Beziehungen zu anderen Erscheinungen.

Der Überblick über die Gesamtheit der im vorstehenden betrachteten Phänomene läßt alle besprochenen Fälle der Elektrizitätsentwicklung, der Voraussetzung entsprechend, als Spezialfälle der allgemeinen Erscheinung der Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen in Gasen erscheinen. Den Mechanismus dieses allgemeinen Vorgangs haben die den Gegenstand behandelnden Untersuchungen aber bis jetzt nicht aufzuklären vermocht. Sie vermögen nur den Grad der Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, welcher den möglichen Erklärungsversuchen zukommt.

Der erste Erklärungsversuch ist von Lenard gemacht worden durch die Annahme, daß Kontaktelektrizität zwischen Flüssigkeiten und Gasen besteht. Alle freien Flüssigkeitsoberflächen sind hiernach als Sitz elektrischer Doppelschichten aufzufassen, beim Wasser beispielsweise so, daß die äußerste Schicht seiner Oberfläche mit positiver Elektrizität, die angrenzende Schicht der Luft mit negativer Elektrizität bis zu einer gewissen konstanten Potentialdifferenz beladen sind. Treffen Flüssigkeitsmassen auf ein Hindernis, oder erleidet die Flüssigkeits-

oberfläche in anderer Weise eine plötzliche Verringerung, so wird die Doppelschicht zerstört und das die eine Belegung bildende Gas mit seiner Ladung in Freiheit gesetzt. Geschieht dies rasch genug, so kann das Gas sehr weit fortgeströmt sein, ehe seine Ladung Zeit gehabt hätte, sich mit der entgegengesetzten des Wassers ganz zu vereinigen; die beiden Teile der elektrischen Doppelschicht sind somit mechanisch voneinander abgetrennt. Je rascher diese Trennung bewirkt wird, desto größer sind die in Freiheit gesetzten Ladungen, desto größer also der meßbare Effekt.

Diese Auffassung entspricht unmittelbar allen denjenigen Fällen der Elektrizitätsentwicklung, bei denen im Gase ausschließlich Ladungen eines Zeichens auftreten. Sie vermag aber auch alle anderen Fälle, in denen das Gas gleichzeitig Ladungen beider Zeichen enthält, unschwer zu deuten, solange es möglich ist, das Auftreten beider Ladungen mit dem gleichzeitigen Vorhandensein verschiedener erregender Substanzen in Zusammenhang zu bringen, was tatsächlich bei allen bisher bekannt gewordenen Beobachtungen möglich erscheint.

Das Auftreten von Kontaktelektrizität zwischen Flüssigkeiten oder auch festen Körpern und Gasen wird auch durch andere Erscheinungen wahrscheinlich gemacht. Die erste ist die von Quincke [58] entdeckte elektrische Fortführung von Gasbläschen in Flüssigkeiten. Befindet sich Wasser, das Luftbläschen enthält, in einem starken elektrischen Felde, so bewegen sich die Bläschen nach der positiven Seite hin. In Terpentinöl wandern die Bläschen dagegen nach der negativen Seite. Die Bewegungen erfolgen also so, als ob Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeit und Luft beständen in dem Sinne

Luft — | Wasser +
Luft + | Terpentin —.

In gleichem Sinne verhalten sich diese Substanzen auch bei den Wasserfallversuchen. Das Wasser wird positiv, Terpentinöl negativ elektrisch gegen Luft.

Die hieraus gefolgerten Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der heterogenen Substanzen sind auch direkt meßbar, wie dies für Flüssigkeiten und Gase im Anschluß an Versuche von Bichat und Blondlot[1]) von Kenrick[2]) [58], für Metalle und Gase von Schulze-Berge[3]) und Gaede[4]) gezeigt worden ist. Nach einer

1) Bichat und Blondlot, Journ. d. phys. [2], 2, 548, 1883.
2) Siehe auch A. Becker [7].
3) F. Schulze-Berge, Diss. Berlin 1880.
4) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14, 641, 1904.

Überrechnung von Lenard würde schon eine Potentialdifferenz von $2{,}4 \times 10^{-6}$ Volt genügen, um den beobachtbaren Wasserfalleffekt hervorzurufen.

Bemerkenswert ist auch die Parallelität zwischen der elektrischen Wasserfallwirkung und der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten; sie entspricht dem bekannten Einfluß elektrischer Doppelschichten auf die Oberflächenspannung [1]). Beiden Erscheinungsgebieten gemeinsam ist der oft beträchtliche Einfluß geringster Beimengungen fremder Bestandteile, und außerdem zeigt in beiden Gebieten die Abhängigkeit von der Konzentration der Flüssigkeit ähnlichen Gang [2]).

Die primäre Ursache der Ausbildung einer Doppelschicht bleibt allerdings noch völlig unerkannt. Nach heutiger Kenntnis von der elektrischen Struktur der Materie würde die Zurückführung des Phänomens auf Elektronenemission im Augenblick des ersten Kontakts zwischen festem Körper oder Flüssigkeit und Gas möglich erscheinen. Wie weit aber auch etwa andere Faktoren, namentlich die Gegenwart von Wasser, dem beispielsweise Gaede eine wesentliche Rolle für die Entstehung von Doppelschichten an der Grenze Metall gegen Luft glaubt zuschreiben zu müssen, wirksam sind, entzieht sich zurzeit noch der sicheren Entscheidung [3]).

Nach J. J. Thomsons Darstellung [4] ist die auftretende Doppelschicht chemischen Ursprungs. Er glaubt, daß an der Oberfläche der Flüssigkeiten Flüssigkeit und Gas sich in einem gewissen Zwischenzustand zwischen getrennten Substanzen und chemischer Verbindung befinde, der nur so schwache Bindung besitze, daß jede Zerstörung der Oberfläche die beiden Bestandteile trennen könnte. Die Herstellung dieses Zustandes sollte mit einer Elektrizitätserregung verbunden, diese also als Resultat des chemischen Prozesses aufgefaßt sein. Die größte elektrische Wirkung sollte dann da zu erwarten sein, wo ursprünglich die größte Tendenz beider Substanzen zu chemischer Zusammenlagerung bestanden hätte.

Diese Vorstellungen besitzen nach heutiger Kenntnis wenig Wahrscheinlichkeit. Völlig ausscheiden muß auch die zuerst von Usener [5]

---

1) H. Helmholtz, Ber. Berl. Akad. Nov. 1881.

2) Über Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen siehe O. Jahnke, Diss. Heidelberg 1909.

3) Vgl. auch P. Lenard, Über die Spannung frischer Wasseroberflächen und über die Messung derselben durch schwingende Tropfen. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, 18. Abh.

gemachte Annahme, daß das Gas durch die Flüssigkeit dissoziiert werde, wie dies bei Salzmolekülen in wäßrigen Lösungen der Fall ist.

Es ist zu erwarten, daß die Fortführung der hier betrachteten Untersuchungen auf der Grundlage der bereits gewonnenen Erfahrung unsere Kenntnis des Erscheinungsgebiets und damit der Kontakteffekte überhaupt erweitern wird.

Heidelberg, 30. Januar 1912.

(Eingegangen 9. Februar 1912.)

Untersuchungen über Gasionisierung durch Licht.

Von **W. Steubing.**

Mit 5 Figuren.

Literaturangabe:

1. P. Lenard, Über Wirkungen des ultravioletten Lichts auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900.
2. P. Lenard, Über die Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft. Ann. d. Phys. **3**, 298, 1900.
3. E. Bloch, Sur l'ionisation de l'air par la lumière ultraviolette. C. R. 892, 1908.
4. J. J. Thomson, On the ionization of gases by ultra-violet light and on the evidence as to the structure of light affordet by its electrical effects. Proc. Phil. Soc. Cambridge **14**, 417, 1907.
5. J. Stark, Über die Ionisierung von Gasen durch Licht. Phys. Zeitschr. **10**, 614, 1909.
6. W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Quecksilberdampfs. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 561, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 787, 1909.
7. F. Palmer, Volume ionization produced by light of extremely short wave-length. Phys. Rev. **32**, 1, 1911 (bzw. Nat. **77**, 582, 1908).
8. P. Lenard u. C. Ramsauer, Über die Wirkungen sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichts. Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wissensch. Teil 1, H. 28; Teil 2, H. 31, 1910.
9. H. G. Cannegieter, Waarnemingen betreffende ionisatie van gassen door licht, van stralende gassen afkomstig. Diss. Utrecht 1911 (bzw. Ber. d. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1114, 1911).
10. A. Ll. Hughes, On the mobilities of the ions produced in air by ultra-violet light. Proc. Phil. Soc. Cambridge **15**. 483, 1910.

A. Einleitung.

Die unter dem Einfluß von korpuskularer und Lichtstrahlung — letztere im weitesten Sinne gerechnet — auftretende Emission negativer Elektronen bzw. stattfindende Ionisierung ist in diesem Jahrbuch schon wiederholt Gegenstand ausführlicher Besprechungen gewesen. Infolgedessen ist auch das vorliegende Thema der Gasionisierung durch Licht bereits in früheren Berichten (siehe R. Ladenburg, dieses Jahrbuch **6**, 425—484, 1909) in kürzerer Form behandelt worden. Das Folgende bringt nun eine gesonderte Zusammenstellung der bisher vorliegenden Arbeiten über die Ionisierung durch Licht, wobei unter Licht nur die dem sichtbaren und ultravioletten Spektralbezirk zugehörige, nicht also die Röntgenstrahlung verstanden ist. Genau genommen scheidet auch das sichtbare Licht aus, da es aus leicht verständlichem Grunde bisher nicht möglich war, mit ihm an Gasen oder Dämpfen Ionisierung zu bewirken. Da somit in allen Fällen starke, ultraviolette Lichtquellen, von zum Teil äußerst kurzwelliger Strahlung, zur Verwendung gelangten, und da das ultraviolette Licht außer dem hier zu besprechenden an den bestrahlten Körpern wichtige Effekte, z. B. chemischer Natur, hervorbringt, so nehmen in den zitierten Arbeiten teilweise die Untersuchungen dieser Effekte beträchtlichen Raum ein. Von ihnen soll weiterhin nur so weit die Rede sein, als sie mit der Gasionisierung in direktem Zusammenhang stehen, beziehungsweise als Fehlerquellen die Untersuchungsmethoden und -resultate beeinflussen können.

B.

Lenard hat das Verdienst, längere Zeit nach der Entdeckung des lichtelektrischen Effekts (Hallwachseffekt) auf feste und flüssige Körper, als erster (1900) Forschungen nach einer analogen lichtelektrischen Volumwirkung auf Gase angestellt zu haben (Lenardeffekt). Ausgehend von früheren gemeinsam mit Wolf angestellten Versuchen über Zerstäubungswirkungen des ultravioletten Lichts gelang ihm der Nachweis, daß in ultraviolett durchstrahlten Gasen bzw. Luft sich Elektrizitätsträger beiderlei Vorzeichens bilden, die damit dem Gas eine nicht unipolare Leitfähigkeit erteilen, ein Resultat, das von ihm als Volumionisierung des Gases durch Bestrahlung gedeutet wurde. Seine Versuche erstreckten sich auf Luft, Kohlensäure, Leuchtgas, Sauerstoff und Wasserstoff und waren mit Funken, besonders *Al*-Funken, als Lichtquelle angestellt.

Geraume Zeit später (1908) erhob Bloch Einwendung gegen die

Deutung der Lenardschen Versuche als direkter Ionisierung des Gases, da sie sich nach seinen Versuchen durch den lichtelektrischen Effekt an suspendierten Staubpartikelchen erklären ließen.

Ungefähr gleichzeitig berichtete aber J. J. Thomson über eine Arbeit von Mc Kaye, der unter Verwendung einer Wehneltkathode als Lichtquelle den Lenardeffekt in Kohlensäure, Ammoniak und Luft gefunden hatte.

Im Jahre 1909 zeigte dann J. Stark an den Dämpfen verschiedener organischer Substanzen, nämlich von Anthrazen, Diphenylmethan, α-Naphthylamin und Diphenylamin, daß sie durch das ultraviolette Licht der Quarzquecksilberlampe ionisiert werden, kurz darauf W. Steubing das gleiche an Quecksilberdampf.

Unter Benutzung einer speziell für das äußerste Ultraviolett (Schumanngebiet) bestimmten Strahlungsquelle (Wasserstoffröhre) stellte später F. Palmer noch einmal eingehende Untersuchungen an unter besonderer Rücksichtnahme auf die Reinheit der verwendeten Gase, nämlich Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Eine neuere Arbeit von Lenard, gemeinsam ausgeführt mit C. Ramsauer, bringt eine Erweiterung seiner früheren Ergebnisse; es wird eine sehr intensive ultraviolette Strahlungsquelle angegeben, die eine neue in Luft und anderen Gasen wenig absorbierbare, aber trotzdem auf sie stark durch Bildung positiver und negativer Elektrizitätsträger wirkende Strahlung aussendet.

Die 1911 erschienene Arbeit über Gasionisierung durch Licht von Cannegieter enthält Versuche und Resultate, die an Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff und Luft gewonnen wurden. Die Versuchsanordnung war der Palmerschen ähnlich und bezweckte, neben der stattfindenden Ionisierung einen selektiven Effekt bei den einzelnen Gasen nachzuweisen, letzteres mit negativem Erfolg.

Eine wünschenswerte Ergänzung der verschiedenen Arbeiten über Lichtionisierung bildet die im Jahre 1910 erschienene Untersuchung von Hughes, die lediglich der Feststellung diente, daß die durch Licht erzeugten Gasionen gleiche Beweglichkeiten besitzen, wie die, welche von Röntgenstrahlen hervorgerufen werden.

C.

Wesentlich, ja von ausschlaggebender Bedeutung, sind für alle Untersuchungen drei Punkte und darum mögen diese vorweg besprochen werden. Es handelt sich in ihnen a) um die Wahl der Lichtquelle, b) um Vermeidung von Sekundäreffekten in der Versuchsan-

ordnung und Unreinheiten im Gase und c) um Wahl der Meßmethode zum Nachweis der Gasionisierung.

a) Wie bereits eingangs erwähnt wurde, haben sämtliche Autoren mit ultraviolettem Licht gearbeitet, aus dem einfachen Grunde, weil alle untersuchten Gase und Dämpfe im sichtbaren Spektrum nicht absorbieren. Die Absorption des Lichtes ist aber notwendige, wenn auch nicht ausreichende Bedingung, denn es ist sehr wohl möglich, daß sich die absorbierte Lichtenergie wieder in Licht anderer Frequenz (Fluoreszenz), oder in Wärme umsetzt oder in chemischen Veränderungen zum Ausdruck kommt, so daß entweder gar keine oder nur ein Teil der Energie zur Ionisierung verwendet wird. Eine spektral kontinuierliche Lichtquelle, die für diese Zwecke die günstigsten Bedingungen liefern würde, steht im Ultraviolett nicht zur Verfügung, denn selbst der elektrische Kohlebogen, der nächst dem Sonnenlicht die größte Intensität behält, besitzt unterhalb λ 2500 keine nennenswerte Energie, schneidet also etwa an der oberen Grenze des hier untersuchten Gebiets ($\lambda < 2500$) ab.

Von diskontinuierlichen Lichtquellen mit starker Intensität ist zunächst die Quarzquecksilberlampe hervorzuheben. Sie bietet zunächst augenfällige Vorteile; zuerst daß der leuchtende Quecksilberdampf im Quarzrohre gegen die übrige Versuchsanordnung abgeschlossen ist, also aus der Lichtquelle keine Verunreinigungen in das Untersuchungsgas treten können, zweitens verträgt sie starke Belastung während langer Zeit, und drittens liefert sie, einmal längere Zeit in Betrieb, durchaus konstante Strahlung und ist keinen Schwankungen unterworfen. Demgegenüber steht als Nachteil, daß die im Quarz nach kürzeren Wellen stark einsetzende Absorption, den Wirkungsbereich auf das Gebiet oberhalb etwa λ 2000 beschränkt. Die Grenze ist je nach der verschiedenen Durchlässigkeit des verwendeten amorphen Quarzes verschieden, in dünnwandigen Röhren aus bestdurchlässigem Quarz mag sie etwa bei λ 1850 liegen. Aus diesem Grunde ist die Quecksilberlampe nur in drei Arbeiten zur Verwendung gelangt [3, 5, 6].

Als zweite Strahlungsquelle kommt der kondensierte Funke zwischen Metallelektroden in Betracht. Bekanntlich hat eine Reihe von Metallen sehr intensive Linien im äußeren Ultraviolett, in erster Linie der *Al*-Funke, dessen Linien bei 1850 von keinem zweiten Metall an Intensität erreicht werden. Außerdem besitzt das Aluminium auch im Gebiet kürzerer Wellen ($\lambda < 1850$) einige sehr intensive Linien, wie aus Schumanns Forschungen und Photographien ersichtlich ist und

was besonders aus Lenards letzter Arbeit gemeinsam mit Ramsauer hervorgeht [8]. Die beiden genannten Autoren verbesserten den gewöhnlichen kondensierten Aluminiumfunken in folgender Weise. Sie benutzten einen großen Induktor, dessen Sekundärwicklung wenig für Spannung, desto mehr für starke Ströme berechnet war. Dementsprechend hatte die Primärspule 3 mm, die Sekundärspule 1 mm dicken Kupferdraht. Die Funkenlänge betrug maximal 1 cm. Primär wurde das Induktorium mit Gleichstrom von 220 Volt und 90 Amp. (maximal) betrieben, wobei die Unterbrechungen von einem geeigneten Flüssigkeitsunterbrecher geliefert wurden. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, außerordentlich große Kapazitäten aufzuladen und enorme Energiemengen im Funken umzusetzen. Dieser Funken zeigte sich wesentlich verschieden vom gewöhnlichen Funken, besonders reich an sehr kurzwelliger Strahlung von z. T. neuen auffälligen Eigenschaften (siehe später). Gegenüber der Quecksilberlampe hat der Funke den Vorzug, daß man noch unter λ 2000 beträchtliche Intensitäten zur Verfügung hat, die sich je nach Wahl des Elektrodenmetalls auf bestimmte Frequenzen verteilen. Nachteilig ist bei Verwendung des Funkens, daß ein besonderer Abschluß zwischen Gas und Lichtquelle nötig ist, um Verunreinigungen von Metalldämpfen auszuschließen, daß Erwärmung bei großen Energiemengen und der sich bildende Niederschlag auf dem Abschlußfenster größere Abstände zwischen Lichtquelle und Untersuchungsgas erfordern und vor allem, daß eine genaue Konstanthaltung und Kontrolle der Lichtintensität schwerer durchführbar ist. Durch die unkontrollierbare Funkenintensität dürften sich wenigstens teilweise die Unstimmigkeiten in den Angaben und Resultaten zweier Autoren (Lenard, Bloch) erklären lassen. Der Metall-, hauptsächlich Aluminiumfunke wurde in mehreren Fällen verwendet [1, 2, 3, 6, 8].

In drei Fällen wurde bei den Ionisierungsversuchen eine Geißlerröhre mit Flußspatfenster als Lichtquelle benutzt (Palmer, Cannegieter, Hughes, 7, 9, 10). Die Geißlerröhre hatte eine Form, wie sie von Lyman bei seinen Versuchen angegeben wurde, damit das in einer Kapillare im Innern der Röhre erzeugte Licht möglichst ungeschwächt durch Absorption aus dem aufgekitteten Flußspatfenster treten konnte. Da nach Lyman der Wasserstoff zwischen λ 1650 und 1250 sehr reich an intensiven Linien ist, benutzte Palmer diese Wasserstoffüllung, während Cannegieter daneben noch Kohlenoxyd und Sauerstoff als Füllung gebrauchte, um eventuell einen selektiven Effekt bei gleicher Gasfüllung in Geißlerröhre und Ionisierungsraum aufzufinden. Die Wasserstoffröhre bietet gegenüber dem Funken den

Vorteil gleichmäßiger Energieverteilung in dem angegebenen Spektralbezirk, während andrerseits ihre relativ geringe Intensität, da die Röhre keine starke Belastung verträgt, ihre Brauchbarkeit beeinträchtigt. Dazu kommt, daß die Intensität sehr von der Reinheit der Gasfüllung abhängt, bei längerem Gebrauch durch Änderung im Gasdrucke und event. auftretende Verunreinigungen aus den Elektroden und Röhrenwandungen leicht beeinflußt wird, so daß bei Verwendung dieser Lichtquelle besondere Vorsichtsmaßregeln und Kontrollversuche nötig werden. Außerhalb des angegebenen Spektralgebietes, sowohl nach längeren wie nach kürzeren Wellen, auch mit anderer Gasfüllung, erweist sich die Entladungsröhre für Ionisierungszwecke als ungeeignet.

Endlich wurde in einem Falle die von einer Wehneltkathode ausgehende Strahlung als Ultraviolettquelle benutzt (Mc Kaye [4]). Um die hierbei vorhandene Intensität und spektrale Verteilung des Lichts beurteilen zu können, bedarf es genauerer Unterlagen, als in der Abhandlung angegeben werden. Das hauptsächlich wirksame Licht ging, wie die Untersuchung zeigte, nahe der Anode aus; nach Durchdringung eines 0,4 mm starken Quarzfensters wurde jede meßbare Wirkung von 3 mm Luft von Atmosphärendruck abgeschnitten. Dies läßt schließen, daß die benutzte Strahlung weder dem äußersten Ultraviolett angehörte (Quarzfenster), noch daß oberhalb der Quarzdurchlässigkeitsgrenze sehr intensive Strahlen ausgesandt wurden. Demnach scheint diese Lichtquelle gegenüber den vorerwähnten keine Vorteile zu besitzen.

b) Die wichtigste Fehlerquelle bei sämtlichen Untersuchungen entsteht durch den lichtelektrischen Effekt, sei es, daß dieser durch Bestrahlung der Wandungen in der Versuchsanordnung zur Wirkung gelangt, sei es, daß er sich an suspendierten im Untersuchungsgase befindlichen Teilchen, also Unreinheiten des Gases, geltend macht. Ein völliger Ausschluß dürfte überhaupt nicht möglich sein, doch kann man seinen Einfluß stark vermindern und für sich gesondert beobachten. Ersteres wurde besonders versucht durch Bestreichen der vom Licht getroffenen Wandungen mit Wasser, oder besser Seifenlösung, was den Hallwachseffekt stark herabdrückt und ferner, indem die Anordnung gegen direktes Licht der Strahlenquelle möglichst geschützt wurde, so daß der Strahlenkegel nur die Gasschicht durchsetzte und allein zerstreutes Licht die Gefäßwände traf. Wichtiger als dies Bestreichen und in jedem Fall erforderlich ist die besondere Kontrolle des lichtelektrischen Stromes, der unabhängig von der Gasfüllung ist. Da im Hallwachseffekt nur negative Elektronen aus den festen Körpern freigemacht werden, so gibt die Menge negativer Elektrizitätsträger, verglichen mit

der Anzahl vorhandener positiver, ein Maß für die Stärke des lichtelektrischen Effekts in der Versuchsanordnung, allerdings unter der Voraussetzung, daß das Gas von suspendierten Teilchen befreit worden ist, was durch Filtrieren durch eine längere Watteschicht leicht zu erzielen ist. Nachweis unipolarer Leitung oder der Beweis, daß nur positive Ionen von einer andern (größeren) Größenordnung gebildet werden, wie die vorhandenen negativen (Nachweis durch Messung der Ionenbeweglichkeiten), spricht gegen eine direkte Volumionisierung des Gases. Es mag aber ausdrücklich betont werden, daß die Anwesenheit schwer beweglicher, d. i. großer Ionen beiderlei Vorzeichens bei reiner Volumionisierung möglich ist, da sich unter Ultraviolettdurchstrahlung des Gases Molekülaggregate bilden können (Nebelkernbildung) (besonders 8), die an und für sich unelektrisch durch Anlagerung positive und negative Ladungen annehmen können. Doch scheint es, daß diese großen Träger nur bei sehr intensiven Lichtquellen zur Geltung kommen. — Endlich ist bei Benutzung der Leitfähigkeitsmethode (siehe ff.) aus der Gestalt der erhaltenen Stromkurven bei variiertem Gasdruck ersichtlich, ob und in welchem Maße der lichtelektrische Effekt neben der Volumionisierung bemerkbar ist.

Eine sehr wichtige Rolle für die Ionisierungsversuche in Gasen spielt ferner ihre Reinheit. Es hat sich gezeigt, daß Verunreinigungen, die für gewöhnliche Zwecke zu vernachlässigen sind, das Ionisierungsvermögen stark beeinflussen. So ist neben Beimengungen anderer Gase vor allem der Feuchtigkeitsgehalt von Bedeutung. Wir werden später sehen, in welcher Weise sich dies geltend macht. Interessant ist auch, daß reiner, aber durch Kautschukschläuche geleiteter Wasserstoff viel wirksamer ist [2], während sonst reiner Wasserstoff keine recht bemerkbare Absorption und daher auch viel schwächere Ionisierung zeigt (nach Palmer [7] ca. 10 weniger wie in Sauerstoff, anders Cannegieter [9]). Analoges wurde auch beim Durchleiten von Luft durch Kautschuk beobachtet ([8] Lenard und Ramsauer). Diese Empfindlichkeit der Gase gegen spurenweise Verunreinigungen geht parallel ihrem Verhalten in spektroskopischer Hinsicht bei Absorptions- und Fluoreszenzvorgängen im Ultraviolett. Auf Beseitigung von Kautschukverbindungen, dampfbildenden Kittungen, Feuchtigkeit und auf Reinerzeugung der betreffenden Gase ist größter Wert zu legen.

c) Von den beiden Methoden, die zur Messung der Ionisierung dienten (elektrometrische und Leitfähigkeitsmethode) kommt in Fällen, wo es sich um den Nachweis außerordentlich schwacher Ströme (kleiner als 1×10^{-10} Amp.) handelt, allein die erstere, auch meist verwen-

dete in Betracht, denn von der Dampfstrahl- (= Kondensationsmethode), die keine eindeutigen und quantitativen Resultate liefert, können wir hier ganz absehen. Das Prinzip der elektrometrischen Methode ist etwa folgendes:

In dem durchstrahlten und dadurch ionisierten Gasraum befindet sich ein auf bestimmtes Potential aufgeladener Konduktor oder Kondensator, dessen geladene Platte mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden ist. Die in bestimmten gleichen Zeiten beobachtete Ladungsabnahme gibt dann ein Maß für die Menge der im Gase erzeugten Elektrizitätsträger und ein Vergleich der Abnahme bei gewechselter positiver und negativer Aufladung zugleich das Verhältnis von der Zahl negativer zur Zahl der positiven Ionen im Gase und damit, wie im vorigen Abschnitt erwähnt, eine Kontrolle über das Vorhandensein und die etwaige Größe des Hallwachseffekts. Statt auf diese Weise direkt im Gasraum die Ionisierung zu bestimmen, wobei die lichtelektrische Wirkung auf den Leiter und die Gasräume niemals ganz zu unterdrücken ist, wurde mehrfach der Weg eingeschlagen, das Gas in einem besonderen Gefäß zu bestrahlen, dann durch einen Gasstrom von gemessener Stärke dem geeignet geschützten Kondensator zuzuführen und in ihm elektrometrisch die Leitfähigkeit des Gases zu messen. Selbstverständlich ist außer Vermeidung der im vorigen Kapitel besprochenen Fehlerquellen eine Prüfung nötig, ob das untersuchte Gas schon vor der Bestrahlung ionisiert war, bzw. ob und in welchem Grade dadurch die gemessene ionisierende Wirkung des Lichts beeinflußt wird.

Die zweite Methode, die Leitfähigkeitsmethode, wurde von J. Stark angegeben und von ihm hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit und Anwendungsmöglichkeit ausführlich durchdiskutiert. Die ihr gezogenen Grenzen gestatten nur die Messung von Strömen der Größenordnung 1×10^{-7} bis 1×10^{-10} Amp. Die Methode besitzt den Vorzug großer Einfachheit und Sicherheit, wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln beachtet werden.

Das Bestrahlungsgefäß, in dem sich das zu untersuchende Gas zwischen zwei Elektrodenplatten befindet, liegt mit einem empfindlichen Galvanometer in einem Stromkreis; dabei darf die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden die Ionisierungsspannung für das betreffende Gas nicht erreichen, um nicht einen Sekundäreffekt durch Stoßionisierung als neue Fehlerquelle in die Messung aufzunehmen; mit andern Worten: die angelegte Spannung darf im allgemeinen 6 Volt nicht übersteigen. Falls nicht das Gas schon ohne Belichtung eine merkbare

Leitfähigkeit besitzt, die den durch das Licht bewirkten Ionisierungseffekt überdecken und die Methode dadurch unbrauchbar machen würde, setzt bei Bestrahlung im Gasraum unter dem richtenden Einfluß des zwischen den Elektrodenplatten herrschenden Feldes ein Strom ein, dessen Größe ein direktes Maß für die Wirkung des Lichts ist. Allerdings nicht allein für die Wirkung auf das Gas, sondern auch für den Hallwachseffekt im Gefäß, besonders an den Elektroden. Welcher Anteil an dem beobachteten Strom dem Hallwachseffekt zukommt, ist aus dem Verlauf der Stromkurven leicht zu entnehmen, die man erhält, wenn man die Stromstärke als Funktion des herrschenden Gasdruckes im Bestrahlungsgefäß vom Vakuum bis zu hohen Drucken bestimmt. — Welche Fälle bei Anwendung der Methode unter obigen Voraus-

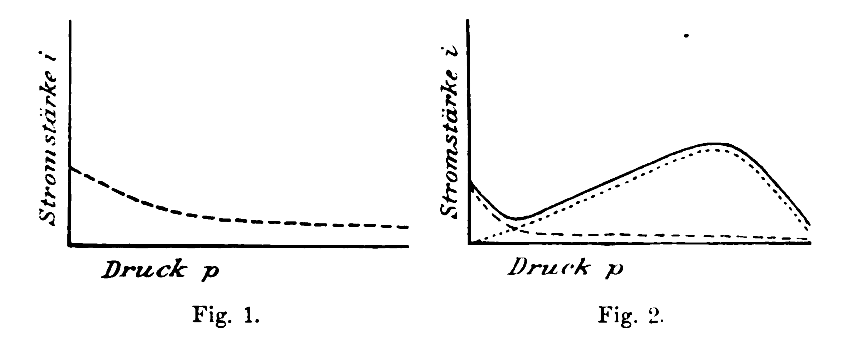


Fig. 1. Fig. 2.

setzungen (Vermeidung von Stoßionisierung, keine oder geringe Leitfähigkeit des unbelichteten Gases) eintreten können, mag an der Hand eines Teils der Kurven, die der Arbeit von J. Stark entnommen sind, kurz erläutert werden.

Fig. 1 gibt die Stromkurve wieder, wie sie dem lichtelektrischen Effekt an den Elektroden entspricht, der kontinuierlich mit abnehmendem Druck im Bestrahlungsgefäß seinem Maximum bei höchstem Vakuum zustrebt. Fig. 2 zeigt die Stromkurve, die sich zusammensetzt aus dem Gasionisierungsstrom (punktiert) und dem lichtelektrischen (gestrichelt) Fig. 1. Überwiegt der letztere stark oder ist infolge sehr intensiver Absorption im Gas der Effekt in letzterem erst bei niedrigen Drucken erheblich (weil das für die Ionisierung wirksame Licht bereits oberflächlich absorbiert wird, während das für den Hallwachseffekt auf die Elektroden wirkende, z. B. längerwellige Ultraviolett wenig absorbiert und schon bei höheren Drucken bemerkbar wird), so wird die Stromkurve Fig. 1 vortäuschen, doch ist auch in diesem Falle

durch Variation der Versuchsbedingungen (z. B. Einlassen anderer Gase, Aufnahme und Vergleich der J-, p-Kurven) eine Kontrollmöglichkeit gegeben, ob die Kurve ganz oder teilweise dem lichtelektrischen von der Gasfüllung unabhängigen Strom entspricht oder nicht. — Normale Verunreinigungen des Untersuchungsgases durch Staub usw. spielen bei dieser Methode keine große Rolle, da die an ihnen auftretenden Effekte von viel kleinerer Größenordnung sind und daher außerhalb der Meßgrenzen liegen.

D. Spezielle Resultate.

Lenard beschränkte sich in seinen Arbeiten [1, 2 und 8] nicht lediglich auf die ionisierende Wirkung des ultravioletten Lichts, sondern untersuchte auch eingehend die dabei stattfindenden chemischen Umsetzungen durch Polymerisation und die Bildung von Molekülaggregaten (Nebelkernen). Demgemäß ist beim Vergleich und der Beurteilung der verschiedenartigen Ergebnisse zu berücksichtigen, wie weit es sich um reine Volumionisierung des Gases handelt, und ob und in welchem Grade die Sekundäreffekte des Lichts in Betracht kommen.

In seiner ersten Mitteilung benutzte Lenard zum Nachweis ultravioletter Lichtwirkung die Kondensationsmethode, d. h. er wies nach, daß in durchstrahlter Luft oder in Gas Kerne entstehen, die, einem Dampfstrahl zugeführt, Kondensation hervorrufen. Es wurde gezeigt, daß diese „Kernbildung" nur bei Bestrahlung auftritt; durch Lichtfilter, die das Ultraviolett absorbierten, beseitigt wurde, keine direkte elektrische Funkenwirkung war, da sie durch elektrische Schirme (Gitter, Netze) nicht abgeschnitten wurde, durch das Vakuum und durch Wasserstoff ungeschwächt blieb, aber von dickeren Luftschichten stark beeinträchtigt wurde. Gut durchlässig für das wirksame Licht schienen Gips, Steinsalz, Flußspat; Quarz nur bis 10 mm Dicke. Luft von Atmosphärendruck schnitt anfangs bei 2 cm Schichtdicke die Wirkung ab; erst mit verbessertem intensiven Funken ließ sich die Wirkung auf bedeutend größere Entfernung nachweisen. Von Metallfunken war bei weitem am wirksamsten Aluminium, demnächst Kadmium, Zinn, Blei, Zink, Magnesium, d. h. die Wirkung läuft etwa parallel der Zahl und Intensität ihrer Funkenlinien unterhalb λ 2000 A.-E. Zur Bestimmung der wirksamen Wellenlängen, bzw. um einzelne Spektralbezirke für die Untersuchung zu isolieren, verwandte Lenard folgende Methode, die seitdem mehrfach Anwendung gefunden hat und auf der chromatischen Aberration von Linsen beruht.

Von dem Funken wurde durch eine gut ultraviolett durch-

lässige Linse (Flußspat, Steinsalz) ein Bild entworfen und am Bildorte eine Blende aus Glimmer angebracht, die der Größe des entworfenen Bildes entsprach. Da die Blende nur die Strahlen passieren ließ, in deren Bildebene sie sich befand, während mehr oder weniger brechbare Strahlen als Zerstreuungskreise weggeblendet wurden, ließ sich durch Verschieben der Blende der Effekt bei verschiedenen Wellenlängen des Lichts verfolgen. Danach ergab sich für die Wirkung auf Luft durch den Aluminiumfunken der Beginn bei λ 1900 A.-E., das Ende bei 1600, das Maximum bei 1700. Nahezu gleich wirksam waren Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, wenig wirksam Leuchtgas, sehr wenig Wasserstoff. Absorptionsversuche ergaben, daß die ersteren drei nahezu gleich stark absorbierten, stärker noch das wenig wirksame Leuchtgas.

Im Anschluß an die Untersuchung mit dem Dampfstrahl wurden einige Versuche über die elektrischen Wirkungen mit der elektrometrischen Methode (siehe S. 118) gemacht. — Es zeigte sich, daß geladene Leiter positive und negative Ladungen in durchstrahlter Luft gleich schnell verloren; auch die im geschlossenen Gefäße bestrahlten und dem Meßkondensator zugeführten Gase, staubfrei und getrocknet, ergaben gleiche Entladung positiver und negativer Elektrizität. Bei den letzteren Versuchen befand sich die Funkenstrecke nahe dem Verschlußfenster des Bestrahlungsgefäßes: merkbare Wirkungen traten nur auf, wenn die Funkenstrecke 3 bis 6 mm vom Fenster entfernt war. Es sei noch bemerkt, daß die meisten der obigen Versuche in freier Zimmerluft angestellt waren und daß als Abschlußfenster zwischen Funken und Bestrahlungsraum meistens eine 0,5 mm dicke Quarzplatte eingeschaltet war.

Zusammenfassend läßt sich von den obigen Versuchen sagen, daß alle Ergebnisse mit der Dampfstrahlmethode nicht absolut beweisend für Lichtionisierung sind, denn die Kondensationskerne können, aber brauchen nicht notwendig Gasionen zu sein, zumal die Resultate der folgenden Arbeit zeigen, daß die dort besonders untersuchten Elektrizitätsträger unwirksam für den Dampfstrahl sind. Auf der anderen Seite spricht für die Wahrscheinlichkeit des betreffenden Effekts folgendes: Besonders vorteilhaft waren Funken von Metallen mit großer Intensität und Linienzahl unterhalb λ 2000 A.-E., wogegen für den Hallwachseffekt auch Licht oberhalb 2000 sehr intensiv wirkt. Die Wirkung an Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, die fehlende Wirkung an Wasserstoff entspricht dem Absorptionsvermögen dieser Gase im äußeren Ultraviolett. Die beobachtete Durchlässigkeit von Flußspat, Steinsalz usw. entspricht der Durchlässigkeit

für Strahlen des Schumann-Ultravioletts. Die Bestimmung des wirksamen Spektralbezirks (λ 1600—1900) steht mit diesen Beobachtungen im Einklang. Daß trotz des hohen Absorptionsvermögens in Luft Strahlen bis λ 1600 durch größere Luftstrecken merkbar sein sollen, ist lediglich eine Frage der Funkenintensität, wie auch aus den Anfangsversuchen hervorgeht, bei denen sich die Wirkung auf 2 cm Luft beschränkte, während sie bei verbessertem Funken weit intensiver und weitreichender war. (Hierbei mag erwähnt werden, daß es Handke (Inaugural-Dissert. Berlin 1909) gelang, die Metallinien vom Funken in Luft von Atmosphärendruck mit dem Schumannspektrographen bis 1600 A.-E. zu photographieren, ferner daß man selbst im luftgefüllten Quarzspektrographen, also bei verhältnismäßig sehr stark absorbierenden Schichten, auf Schumannplatten bis 1840 äußerst schwache Linien photographisch nachweisen kann.) Auch die angeführten elektrischen Versuche gleicher Verluste bei positiver und negativer Aufladung, selbst in filtrierter trockener Luft lassen auf direkte Gasionisierung durch Licht zwischen λ 1600 und 1900 schließen. Hervorzuheben ist aber, daß diese elektrischen Untersuchungen sich auf Distanzen von 0 bis 10 cm zwischen Strahlungsquelle und Untersuchungsgas beschränkten.

Anders in der folgenden Arbeit, die sich lediglich mit den elektrischen Erscheinungen in Zimmerluft beschäftigt. Aus verschiedenen Gründen ist anzunehmen, daß die hier beobachteten Wirkungen zum geringsten Teil direkter Gasionisierung zuzuschreiben sind und in der Hauptsache dem lichtelektrischen Effekt an Staub oder den bestrahlten Leitern angehören. — Zunächst ist zu bemerken, daß im Gegensatz zur vorigen Untersuchung bei weitem raschere Entladung von positiv als von negativ geladenen Leitern gefunden wurde. Da die Versuche mit einer Ausnahme in freier Zimmerluft angestellt wurden, also sicherlich Staub genug vorhanden war, wird man diese Wirkung auf Rechnung des letzteren zu setzen haben. Weiter zeigte sich, daß bei größeren Distanzen als 10 cm zwischen Fenster und Lichtquelle eine Entladung negativer Elektrizität in der Beobachtungszeit überhaupt nicht merkbar stattfand, während sie bei geringeren Entfernungen eine Größenordnung kleiner war. Wir haben es also in der Hauptsache mit Bildung negativer Elektrizitätsträger zu tun. Auch die beobachteten „Ermüdungserscheinungen" — frische Luft war wirksamer, wie länger bestrahlte — sprechen dafür, daß hier im wesentlichen der Hallwachseffekt vorlag. Ferner zeigte sich, daß die gebildeten negativen Elektrizitätsträger eine wesentlich größere Beweglichkeit besaßen, leichter elektrischen Feldern als Luftströmungen folgten, im Gegensatz

zu den positiven. Eine Bestimmung ihrer Beweglichkeiten ergab dementsprechend außerordentliche Differenzen zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen und der positiven Ionen; erstere wurde zu 3,13 cm/sec für ein Volt/cm ermittelt, letztere zu 0,0015 cm/sec. Dies erklärt sich ungezwungen, wenn man annimmt, daß sich bei Bestrahlung der Staubteilchen lichtelektrische Elektronen aus ihnen und positive Restkomplexe bilden. Daneben ist auch möglich, daß ein Teil der großen, zuvor festgestellten „Kondensationskerne" an und für sich unelektrisch durch Anlagerung große, schwer bewegliche Ionen bildete, ein Schluß, den Lenard aus der in einigen Fällen beobachteten minutenlangen Nachwirkung zieht, die er bei der Entladung positiver und negativer Elektrizitätsmengen nach erfolgter Bestrahlung beobachtete. Warum allerdings in diesem Falle die gebildeten Elektrizitätsträger auf den Dampfstrahl, wie berichtet wird, ganz ohne Wirkung bleiben, ist schwer erklärbar. Eine genauere Bestimmung der bei diesen Versuchen wirksamen Wellenlängen, wie in voriger Arbeit, wurde nicht vorgenommen. — Nach alledem wird man sagen können, daß sogar qualitative Vergleiche wegen der gewechselten Versuchsbedingungen auf Schwierigkeiten stoßen, auch deswegen, weil es nicht möglich ist, Nebeneinflüsse durch Staub und Verunreinigungen für sich zu betrachten. Daß und wie sehr letztere bei allen derartigen Versuchen mitspielen, zeigen Lenard und Ramsauer bei der Fortsetzung der Ultraviolettuntersuchungen mit der neuen (unter S. 115) beschriebenen Lichtquelle.

Im Unterschied gegen früher sind in dieser Arbeit die Gase in geschlossenen Bestrahlungsgefäßen auf Ionisierung und Absorption untersucht, lichtelektrische Gefäß- getrennt von der Gaswirkung beobachtet, die Gase filtriert in reinem, dann in absichtlich verunreinigtem Zustand gemessen, die wirksamen Spektralbezirke festgestellt und die Absorption der Strahlen im Gase und in festen Körpern verfolgt. — Nach der Bestrahlung im Gefäß wurden die Gase in bekannter Weise einem Kondensator zugeführt und elektrometrisch an ihnen durch Ladungsabnahme die erzeugte Menge positiver und negativer Träger festgestellt. Auf Reinheit der Apparatur (Vermeidung von Kautschukverbindungen und ähnl.) wurde geachtet. Das interessanteste Ergebnis dieser Arbeit ist, daß von diesem Aluminiumfunken Strahlen ausgehen, die in Luft und Gasen wenig absorbierbar, z. T. einer noch unerforschten Spektralzone angehörig, in den Gasen positive und negative Elektrizitätsträger erzeugen. Der elektrometrisch gemessene Überschuß negativer Träger wurde als Maß für den Hallwachseffekt im Gefäß be-

nutzt, die Menge positiver als Maß für die Ionisierungswirkung im Gase selbst. Beim Vergleich verschiedener Gase wurde der an Luft gemessene Wert als Einheit benutzt. Von einer Beschreibung der Bestrahlungsgefäße mag abgesehen werden; als Verschluß gegen die Lichtquelle diente eine gut durchlässige Flußspatlinse oder eine $^1/_4$ mm dicke Quarzplatte, für manche Zwecke ein doppeltes Fenster aus feinmaschigem Drahtnetz. Die Strahlungsquelle befand sich mindestens in 4 cm Abstand vom Bestrahlungsgefäß, um möglichst die in Luft stark absorbierbaren Strahlen bei diesen Versuchen auszuschließen. Untersucht wurden Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Leuchtgas. Verunreinigungen, bewirkt durch Vorbeileiten der Gase an Paraffin, Kitten, Öl, Leiten durch Kautschuk, ferner Feuchtigkeit gaben stets eine Vermehrung der positiven Träger, d. h. der Wirkung aufs Gas, teilweise auf das Fünfzehnfache gegenüber sorgfältig getrockneter und filtrierter Luft. — Verlängerung der durchstrahlten Gasschicht zeigte mit wachsender Schichtdicke nahezu proportional wachsende Trägerbildung in Luft, also trotz großer Durchlässigkeit große Wirkung der Strahlen. Die Absorptionsmessungen in den oben genannten Gasen und die dabei gefundenen Zahlenwerte für positive Träger, nach denen filtrierte Luft bei weitem am durchlässigsten, Kohlensäure stark, Sauerstoff und Leuchtgas sehr stark absorbierend und ausgenommen Leuchtgas analog elektrisch wirksam gefunden wurden, erscheinen nicht einwandfrei, da die benutzten Gase zum Teil aus Bomben bezogen, nicht die nach Vorigem dringend zu fordernde Reinheit besaßen. Ob daher die gegenüber den ersten Arbeiten festgestellte große Wirksamkeit des Lichts auf Kohlensäure (aus Bomben) (ca. 1000fache Wirkung wie auf Luft) bzw. die starke Absorption nicht hauptsächlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, scheint fraglich, besonders wenn man die entsprechenden Durchlässigkeitszahlen zwischen reiner trockner Luft, die zum vierten Teil Sauerstoff enthält, mit dem Zahlenwert für Bombensauerstoff und Bombenkohlensäure vergleicht (Luftdurchlässigkeit = 100 gesetzt, Sauerstoffdurchlässigkeit = 16,8, Kohlensäuredurchlässigkeit = 33). Dabei ist für die elektrische Wirkung im Gase noch zu bemerken, daß auch hier wie in den früheren Arbeiten Absorption nicht notwendig entsprechende Ionisation zur Folge hat, wie das Beispiel des Leuchtgases zeigt. — Die Absorption der hier wirksamen Strahlen an festen Körpern wurde untersucht durch Einschalten derselben zwischen Strahlungsquelle und Bestrahlungsgefäß und die darnach übrig bleibende Bildung positiver Elektrizitätsträger, unter gleichzeitiger Messung der lichtelektrischen Wirkung auf die Metallwände des Gefäßes (= Überschuß

an negativen Elektrizitätsträgern). Nach diesen Versuchen war für die ionisierenden Strahlen Flußspat undurchlässiger als Luft; Quarz und Steinsalz annähernd so durchlässig wie Flußspat; Luft und Steinsalz selektiv absorbierend. Aus einer Wellenlängenbestimmung der wirksamsten Strahlen nach der oben bereits geschilderten Methode der chromatischen Aberration, die hier indes nur näherungsweise durchführbar war, und durch Vergleich mit ihrer Durchdringbarkeit in den zuvor erwähnten Medien, deren Absorption im Spektrum bis etwa 1200 A.-E. bekannt ist, wurde geschlossen, daß die hier untersuchten, in Luft und anderen Gasen ionisierenden, aber in ihnen wenig absorbierten Strahlen nicht dem Schumanngebiet starker Luftabsorption, sondern unbekannten Spektralbezirken ($<$ 900 A.-E.) angehörten. Da Messungen über die Wanderungsgeschwindigkeit der erzeugten Elektrizitätsträger nicht angestellt wurden, ist zurzeit nichts darüber auszusagen, von welcher Größe und Natur diese Gasionen waren [1]).

Die an Lenards erste Arbeiten anknüpfenden Versuche von Bloch suchten nachzuweisen, daß die von Lenard beobachteten Effekte allein durch den Hallwachseffekt an suspendiertem Staub zu erklären seien. Er benutzte als Lichtquelle die Quarzquecksilberlampe und den kondensierten Aluminiumfunken, bestrahlte das Gas im geschlossenen Gefäß durch ein Quarzfenster und untersuchte elektrometrisch seine Leitfähigkeit. Er fand, daß die anfangs vorhandene Leitfähigkeit rasch auf $^1/_{60}$ abnahm, wiederkehrte beim Einlassen frischer Luft und ganz ausblieb, wenn die bestrahlte Luft durch Wattefilter staubfrei gemacht war. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß es sich hier lediglich um den Hallwachseffekt an Staub bzw. dem Gefäß gehandelt hat, denn die Quarzlampe läßt kaum auf Luft wirksame, weil in ihr nicht absorbierbare Strahlen mehr hindurch (siehe S. 114) und der Aluminiumfunken befand sich mindestens 5 cm vom Quarzfenster entfernt, während bei Lenards ersten elektrischen Versuchen der Abstand Lichtquelle—

1) Anmerkung bei der Korrektur: In zwei neueren Arbeiten von Lenard u. Ramsauer, deren erste sich besonders mit der Größenbestimmung bzw. Beweglichkeit der hier gebildeten Elektrizitätsträger beschäftigt, werden die vorbesprochenen Resultate erheblich erweitert. Besonders bemerkenswert ist die Feststellung, daß die Größe der erzeugten Träger beiderlei Vorzeichens von der Lichtintensität abhängig ist, ebenso wie die Anzahl, vor allem aber, daß die gewöhnlich verwendeten Wattefilter sowie Glasflächen durch abgegebene Dämpfe trägerbildend wirken, auch auf die Größe der erzeugten Träger Einfluß haben, kurz gesagt, daß die Reinheit der Apparatur und der benutzten Gase augenscheinlich eine noch größere Bedeutung hat, als sonstige Versuche annehmen ließen.

Fenster bis auf 3 mm ging. Im übrigen ist die Wirkung und Wirksamkeit des Aluminiumfunkens nach Früherem eine Frage seiner Intensität.

Bei der Untersuchung, die Mc Kaye auf Veranlassung von J. J. Thomson unternahm, kam (wie auf S. 116 ausgeführt ist) die Strahlung, die von einer Wehneltkathode ausging, als Lichtquelle zur Verwendung; die Strahlen traten durch ein 0,4 mm dickes Quarzfenster aus der Wehneltröhre in die Gaskammer. Die Gase passierten vor dem Eintreten in letztere ein Wattefilter und Trockenröhren, strömten unmittelbar am Fenster vorbei und traten alsdann in einen Zylinderkondensator, in dem elektrometrisch ihr Leitvermögen vor, während und nach der Belichtung geprüft wurde. — Luft zeigte bei Bestrahlung 8fach größeren Effekt, wie ohne Belichtung, Kohlensäure 60fache, Ammoniak 150fache Wirkung. Eine 8 mm dicke Luftschicht von Atmosphärendruck zwischen Fenster der Entladungsröhre und dem für diesen Versuch mit einem zweiten Quarzfenster verschlossenen Bestrahlungsgefäß schnitt jede Lichtwirkung auf die Gase ab. Aus diesem starken Absorptionsvermögen der wirksamen Strahlen geht hervor, daß es sich um Strahlen, die dem Schumannspektrum angehören, handelte. Auffallend ist, daß der Effekt in Kohlensäure, die für dies Gebiet durchlässiger als Luft ist, die Ionisierung so viel größer war; es scheint daher die Mitwirkung von Verunreinigungen nicht ausgeschlossen. Über die Herkunft der benutzten Gase sind keine Angaben gemacht, auch wurden keine Absorptionsversuche an den Gasen unternommen. Es ist daher nicht möglich zu entscheiden, wieviel von der beobachteten Wirkung auf Rechnung von reiner Gasionisierung zu setzen ist und ob quantitative Vergleiche der einzelnen Gase zulässig sind.

Wie schon aus den besprochenen Arbeiten hervorgeht, braucht die ionisierende Wirkung des Lichts keineswegs proportional seiner Absorption im Gase zu gehen, wenn auch natürlich Absorption dabei stattfinden muß (Beispiele: Leuchtgas, durch stark absorbierte Strahlen, wenig oder gar nicht ionisiert; Luft bestimmte Strahlen wenig absorbierend, doch durch sie ionisierungsfähig). — Auch andere Untersuchungen, wie die von Whiddington (Proc. Cambr. Phil. Soc. 1909, S. 189) an stark absorbierendem und fluoreszierendem Joddampf, bestätigen, daß die absorbierte Lichtenergie sich keineswegs in Ionisierung — nicht einmal teilweise — zu äußern braucht, sondern in anderer Energieform, wieder als Licht oder Wärme oder chemische Energie auftritt[1]).

1) Anmerk. bei der Korr. Nach der Theorie Starks hat hier nur

Eine Erklärung hierfür fand J. Stark durch Anwendung der Lichtquantenhypothese in Verbindung mit seiner Theorie der Valenzelektronen als Träger der Bandenspektra. — Nach dieser Auffassung sind die chemischen Valenzelektronen Zentren der Absorption und Emission der Bandenspektra, deren jedes vollständig aus einem kurzwelligen nach Rot abschattierten und einem langwelligen, nach Violett verlaufenden Teil besteht. — Ist die absorbierte Lichtenergie, das wirksame „Lichtquantum" zhn (wo n die Frequenz, h das Plancksche Wirkungselement, z eine ganze Zahl 1, 2 ... bedeuten) kleiner als die zu totaler Trennung des Valenzelektrons von seinem Atom erforderliche Arbeit V, so hat die Absorption des Lichts keine Ionisierung zur Folge und kann sich in Form von Wärme oder Fluoreszenz äußern. Ist $zhn \geq V$, so wird neben diesen Wirkungen Abtrennung des Elektrons vom Atom, d. h. Ionisierung statthaben. Da z eine ganze Zahl, h eine Konstante ist, wird mit wachsender Frequenz der absorbierten Strahlung, also abnehmender Wellenlänge, die Wahrscheinlichkeit steigen, daß die absorbierten Lichtquanten die Größe V erreichen oder übersteigen und daß Absorption Ionisierung zur Folge hat. In langwelligen, wenig absorbierenden Banden kann danach keine Ionisierung bewirkt werden. Aus der Bedingung für die Wiederanlagerung des partiell abgetrennten Valenzelektrons, d. h. der Bedingung für Emission des betreffenden Bandenspektrums: $zhn < V$ folgt auch eine obere Grenze für die Frequenz, die das absorbierende Valenzelektron bei der Wiederanlagerung und damit verbundener Emission eines Fluoreszenzbandenspektrums erreichen kann, nämlich $n > \frac{V}{h}$. — Ist die Abtrennungsarbeit (z. B. durch die Ionisierungsspannung) in einem Gase zu ermitteln, so hat man dadurch eine obere Grenze für die Lage des Absorptionsbandenspektrums. Aus dieser hier in ihren Grundzügen skizzierten Starkschen Theorie ergibt sich die Folgerung, daß Absorption von Licht in kurzwelligen Bandenspektren von Fluoreszenz und Ionisierung begleitet ist. — Um diese Folgerungen experimentell zu prüfen, untersuchte J. Stark nach der eingangs beschriebenen Leitfähigkeitsmethode die Dämpfe verschiedener organischer Substanzen, von denen durch frühere Arbeiten ermittelt war, daß sie im Ultraviolett zwischen 185 und 400 $\mu\mu$ stark

---

eine partielle Abtrennung der absorbierenden Elektronen statt. Diese Auffassung scheint durch Versuche von J. Franck u. W. Westphal (Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 159, 1912) in bemerkenswerter Weise bestätigt zu werden.

absorbierten und zwar in nach Rot verlaufenden Banden und gleichzeitig in festem und gelöstem Zustande bei ultravioletter Bestrahlung intensiv fluoreszierten. — Die Dämpfe wurden in einem Quarzglasgefäß mit Scheibenelektroden aus Nickelstahl von einer Quecksilberlampe bestrahlt und die Stromkurve bei verschiedenem Dampfdruck aufgenommen. Es wurden so bei einer Elektrodenspannung von 2 Volt an Anthrazen, Diphenylmethan, α-Naphthylamin und Diphenylmethan Ionisierungsströme von 10^{-10} bis 10^{-9} Amp. gemessen; Anthrazen und α-Naphthylamin zeigten stärkere Ionisation wie Diphenylmethan und Diphenylamin. Wurde der Dampfdruck, bei dem der Ionisationsstrom ein Maximum besaß (ca. 50 mm) konstant gehalten und die Elektrodenspannung zyklisch von 0 bis 12 Volt variiert, so zeigte die Stromkurve noch keine Annäherung an Sättigung, eine Tatsache, die nicht in einsetzender Stoßionisation (bei dem hohen Druck von 50 mm), sondern im Einklang mit der obigen Theorie in der geringen Abtrennungsgeschwindigkeit der durchs Licht erzeugten Elektronen und ihrer dadurch erleichterten Wiedervereinigung, die erst durch höhere Potentiale herabgemindert werden kann, ihre Erklärung fand. Benzol- und Naphthalindampf, die ebenfalls Absorption und mäßig starke Fluoreszenz im Ultraviolett zeigen, gaben nach der Leitfähigkeitsmethode keine sicheren Resultate, wahrscheinlich weil die Quarzlampe zu wenig in ihnen absorbierbare Strahlen, die dem kurzwelligeren Ultraviolett zugehören, besaß. Beachtenswert ist die Größe des hier gemessenen Effekts, die wohl einerseits durch die große Intensität und Menge der wirksamen Strahlen zu erklären ist, andererseits, wie der Vergleich mit Resultaten anderer Autoren vermuten läßt, mit dem großen Molekulargewicht der hier untersuchten Körper zusammenhängen dürfte.

Der gleiche Gesichtspunkt — Prüfung des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenz, Lichtabsorption in kurzwelligen Banden und Ionisierung — war maßgebend bei der Arbeit von W. Steubing an Quecksilberdampf. Die an ihm durch Hartley bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht aufgefundene Fluoreszenz, ein Beweis für die zur Ionisierung nötige Lichtabsorption des Dampfes, veranlaßte genauere spektralanalytische Beobachtungen im Ultraviolett. Zugleich konnte am Quecksilber, bei dem die zur Abtrennung eines Valenzelektrons nötige Energie V durch die bekannte Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes gegeben war, die quantitative Folgerung aus den Starkschen Annahmen (siehe vorhergehenden Abschnitt) bezüglich der Lage der Absorptionsbande nachgeprüft werden. Als obere Grenze wurde 179 $\mu\mu$ berechnet und durch Absorptionsaufnahmen auf Schumannplatten mit

einem Quarzspektrograph festgestellt, daß Quecksilberdampf im Gebiet 1850 — der unteren Beobachtungsgrenze — schon bei niedrigstem Dampfdruck starke Absorption zeigt, die mit wachsendem Dampfdruck nach längeren Wellen wächst, also einer kurzwelligen Bande, wie sie entsprechend in Emission und Fluoreszenz nachgewiesen wurde, entspricht. Die Ionisierung wurde nach der Leitfähigkeitsmethode untersucht. Benutzt wurde ein Quarzglasgefäß, dessen eine Elektrode, mit Nickelstahlkonus eingeschliffen und durch Quecksilber abgedichtet, eine oxydierte Eisenplatte bildete, während die andere, die untere, aus Quecksilber bestand. Die Variation des Dampfdrucks geschah mit Hilfe einer elektrischen Heizspirale, die, wie auch bei den Absorptionsmessungen, um das Quarzgefäß gelegt war. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe und der kondensierte Aluminiumfunken, die beide im fraglichen Absorptionsgebiet größere Intensität liefern. Der bei ca. zwei Volt Elektrodenspannung gemessene Ionisierungsstrom war bei höherem Druck von geringem Betrag, stieg — entsprechend der auf S. 119, Fig. 2, wiedergegebenen Stromkurve — auf ein Maximum, fiel dann, um bei niedrigsten Drucken zum zweiten Male aber geringer anzusteigen (= Hallwachseffekt, besonders an der Quecksilberelektrode). Daß letzterem Effekt nicht die Ionisierung zuzuschreiben ist, erhellt, wie früher dargelegt ist, aus der Stromkurve, außerdem hätten sich bei Gasfüllungen von entsprechendem Druck (— gespült wurde das an der Luftpumpe befindliche Ionisierungsgefäß mit Wasserstoff —) gleiche Effekte zeigen müssen, während im Gegenteil Gas(= Luft)beimischungen schon in geringster Menge die Wirkung erheblich beeinträchtigten. — Bei konstant gehaltenem Druck und variierter Spannung von 2 bis 12 Volt wurde Sättigungsstrom nicht erreicht. Der bei ca. 2 Volt Elektrodenspannung gemessene Strom bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe betrug 1×10^{-9} bis 6×10^{-10} Amp.; Belichtung mit dem Aluminiumfunken ergab ca. 5 mal geringere Wirkung. Auch hier fällt wieder die Größe des gemessenen Stromes auf: da sie nicht nur durch die Menge und Intensität der von der Quecksilberlampe entsandten und in Quecksilberdampf absorbierten Strahlen erklärbar ist, weil auch der Aluminiumfunke kräftige Wirkung hatte, wächst die Vermutung, daß die Stärke des Ionisationsstroms, der durch Licht erzeugt wird, mitbedingt ist durch das Molekulargewicht des betreffenden Gases oder Dampfes (Quecksilber = 200).

Palmer wiederholte in einer ausführlichen Arbeit die früheren Beobachtungen von Lenard und Mc Kaye an Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und nahm noch dazu den Stickstoff, jedoch mit anderer Versuchs-

anordnung, unter Verwertung der spektralanalytischen Resultate von Schumann und Lyman, aus denen hervorgeht, daß für die Ionisierungsversuche an diesen Gasen wegen ihrer Absorption im wesentlichen das Spektralgebiet zwischen λ 1900 bis 1200 in Betracht kommt, ein Gebiet, in dem von festen Körpern nur Flußspat gut durchlässig ist und für das die eingangs (S. 115) geschilderte Wasserstoffröhre eine geeignete Strahlenquelle bildet. — Während Lenard die geschilderte Methode der chromatischen Aberration anwandte, um den Einfluß von Strahlen verschiedener Wellenlänge zu verfolgen, bediente sich Palmer zu diesem Zwecke einer zwischen Wasserstoffröhre und Bestrahlungsgefäß eingeschalteten Absorptionskammer. Diese, aus Glas bestehend, mit Zuleitungen zur Luftpumpe und Manometer versehen, war auf der einen Seite an das Flußspatfenster der Wasserstoffröhre gekittet und trug auf der Gegenseite, ebenfalls durch ein gekittetes Flußspatfenster geschlossen, das Bestrahlungsgefäß. Das ionisierte Gas wurde aus ihm mit gemessener Strömungsgeschwindigkeit einem geeigneten Zylinderkondensator zugeführt; in ihm wurden elektrometrisch in bekannter Weise die Ladungsverluste des Kondensators in bestimmten Zeitabschnitten gemessen. Zur Füllung der Absorptionskammer kam reiner getrockneter Sauerstoff zur Verwendung, der nach den oben genannten Autoren ein Absorptionsband besitzt, das, bei niedrigen Drucken (0,2 Atmosphären), zwischen 1350 und 1500 A.-E. liegend, mit gesteigertem Druck rascher nach längeren Wellen wächst und von 1200 bis 1800 A.-E. reicht. Wurde somit der Druck des Sauerstoffs in der Absorptionskammer vom Vakuum bis Atmosphärendruck variiert, so kamen entsprechend der wachsenden Absorption immer weniger Strahlen des genannten Spektralgebiets zur Einwirkung. Auf diese Weise wurde an den aufgeführten Gasen die Stärke des Ionisierungsstroms als Funktion des Gasdrucks in der Absorptionskammer bzw. der Intensität und Menge der wirksamen Strahlen aufgenommen. — Auf möglichste Konstanz und Maximalwirkung der Wasserstoffröhre wurde geachtet. Die benutzten Gase passierten Trockenröhren und Wattefilter, bevor sie in die Ionisierungskammer eintraten. Für die gemessenen Ionisierungsströme ergab die Rechnung eine Größenordnung von 1×10^{-10} Amp. (Luft, Sauerstoff). Ein Teil der unter gleichen Bedingungen erhaltenen Stromkurven für Sauerstoff, Luft und Stickstoff ist in folgender Figur wiedergegeben. Als Ordinate sind die Elektrometerausschläge, die den Ladungsverlusten bei negativer Anfangsladung im Kondensator entsprechen, aufgetragen, als Abszissen die Drucke des Sauerstoffs in der Absorptionskammer. Ein bei Sauerstoff unternommener Kontrollver-

such bei positiver Kondensatoraufladung ergab ein gleiches Resultat (kein Hallwachseffekt in der Bestrahlungszelle). Unbelichtet zeigten alle Gase keine Leitfähigkeit. Der benutzte Sauerstoff wurde elektrolytisch und aus Kaliumchlorat mit Braunstein, der Wasserstoff elektrolytisch, Stickstoff aus Kaliumnitrit hergestellt; außerdem wurden zuweilen Stickstoff und Sauerstoff aus Bomben entnommen.

Beim Vergleich der reproduzierten Stromkurven fällt zunächst auf, daß zwar Luft und Sauerstoff entsprechend ihrem Absorptionsvermögen starke Ionisation zeigen, aber auch daß der nach Lyman wenig absorbierende Stickstoff recht merkbar ionisiert ist. Nun erscheint zwar nach Lenard und Ramsauer letzteres möglich bei Einwirkung besonderer Strahlen außerhalb dieses Spektralgebiets, es kann aber nicht

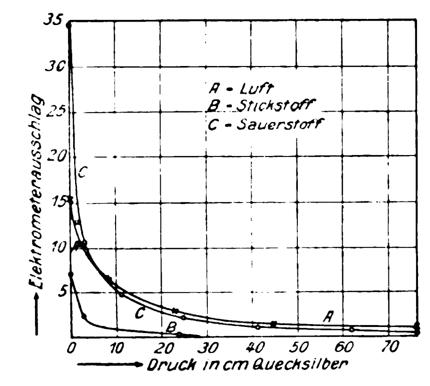


Fig. 3.

zweifelhaft sein, daß hier lediglich Strahlen aus dem Schumanngebiet (λ 1800 bis 1200 A.-E.) zur Wirkung gelangten. — Ob daher die große Ionisation, wie Palmer meint, durch selektive starke Absorption des Stickstoffs (nach Schumann) zu erklären ist und nicht irgendwelche Verunreinigungen eine Rolle spielen, bleibt zu erwägen. Dafür scheint mir zu sprechen, daß die Ionisierung in käuflichem Bombenstickstoff, der nicht frei von Sauerstoff und Stickoxyden war (nach Analyse!), die Ionisierung nicht etwa stärker, vielmehr etwas schwächer war wie in selbsthergestelltem „reinen" Stickstoff, während man infolge vermehrter Absorption durch jene Gase und auf Grund aller sonstigen Beobachtungen diesen Verunreinigungen starken Einfluß zugunsten der Ionisierung zuschreiben möchte. Verunreinigungen könnten auch bei der allerdings weit geringeren Ionisierung, die an Wasserstoff gemessen

wurde, mitgespielt haben, denn Wasserstoff soll, wenn absolut rein, keine Absorption im Schumanngebiet zeigen. Daß Verunreinigungen, z. B. Feuchtigkeit, die Ionisierung vermehren, fand auch Palmer analog den früher besprochenen Arbeiten. [Ein Versuch mit feuchtem Sauerstoff in der Absorptionskammer, trockenem in der Ionisierungszelle ergab vermehrte Absorption und — bei umgekehrter Anordnung — vermehrte Ionisierung.] Daß Quecksilberdampf aus der Luftpumpe in der Absorptionskammer bei niedrigen Drucken durch prozentisch gesteigerte Absorption mitwirkte, scheint Palmer wahrscheinlich, besonders bei Stickstoff; aus den Kurven ist dies aber nicht zu ersehen.

Auch chemische Einwirkungen, Bildung von Häutchen auf dem Flußspatfenster und anderes wurden festgestellt. Bemerkenswert ist Palmers Angabe, daß Beimischung von Alkohol- und Ätherdämpfen den Ionisierungseffekt so verstärkte, daß seine Elektrometerausschläge unmeßbar groß wurden (vergleiche hierzu S. 128 und 129).

In ähnlicher Weise wie Palmer untersuchte auch Cannegieter die Gasionisierung an Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Kohlenoxyd. Als Strahlungsquelle diente ihm ebenfalls eine Geißlerröhre in der Lymanschen Form mit Flußspatfenster; zwischen Flußspatfenster der Röhre und dem mit Flußspat abgeschlossenem Ionisierungsgefäß befand sich ebenfalls eine Absorptionskammer, die aber nicht, wie bei Palmer, lediglich mit Sauerstoff beschickt wurde, um ein bestimmtes Spektralgebiet für die Ionisierungswirkung herauszublenden, sondern sie wurde mit den einzelnen Gasen gefüllt, um die Absorption in ihnen bei Änderung des Druckes vom Vakuum bis zu einer Atmosphäre festzustellen. Ebenso befand sich in der Spektralröhre nicht immer Wasserstoff, sondern auch Stickstoff und Kohlenoxyd, da der Autor bei seiner Arbeit weniger den Zweck verfolgte, Ionisierung in diesen Gasen festzustellen, als vielmehr bei dieser Ionisierung selektive Effekte zu finden, von der Annahme ausgehend, daß die Ionisierung, die Abtrennung der Elektronen aus den Gasmolekeln durch Resonanz zwischen emittierter und absorbierter Strahlung im Gase zustande komme. Diese Erwartung wurde nicht erfüllt.

Die Anordnung zur Messung der Ionisierung unterschied sich von der Palmerschen dadurch, daß das Bestrahlungsgefäß gleichzeitig Ionisierungskammer war, d. h. es trug, gegen direkte Bestrahlung geschützt, zwei Elektrodenplatten, deren eine durch eine Batterie aufgeladen wurde (Variation der Spannung von + 200 bis — 200 Volt), während die bei Bestrahlung eintretende Aufladung der anderen, mit einem Elektrometer verbundenen, beobachtet wurde. Bei diesen Ionisierungsver-

suchen wurde der Druck in der Zelle ebenfalls von 0 bis Atmosphärendruck variiert und dabei in den einzelnen Gasen der Sättigungsstrom gemessen. Die gewonnenen Resultate der Absorption sind in Kurven wiedergegeben, deren Abszisse den jedesmaligen Druck in der Absorptionskammer, deren Ordinate die absorbierte Energie, gemessen durch die Größe des Ionisierungsstroms, in Prozenten darstellen. Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd waren durchlässiger wie Luft und Sauerstoff. — Die Ionisierung ist durch eine Tabelle veranschaulicht, welche einmal direkt die absoluten Werte der in Wasserstoff gemessenen Ströme bei Wasserstofffüllung der Spektralröhre für Drucke zwischen 0,1 mm bis eine Atmosphäre angibt, zweitens das Verhältnis der Ströme zueinander, die in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, bzw. Luft und Sauerstoff gemessen wurden, ebenfalls bei Änderung des Druckes von Vakuum bis zu einer Atmosphäre. — Die Resultate zeigen durchaus keine gute Übereinstimmung. So sinkt beispielsweise das angegebene Verhältnis der Ionisierungsströme in Wasserstoff und Stickstoff: $\frac{J_{H_2}}{J_{N_2}}$ in einer Tabelle von 1,17 bis 0,52, in der zweiten Tabelle von 23,8 bis auf 1,29. Im zweiten Falle bleibt also auch beim niedrigsten Druck der in Wasserstoff gemessene Strom noch stärker wie in Stickstoff, wobei beide Male die Wasserstoffröhre als Lichtquelle diente (im ersten Falle mit einem Gasdruck von 1,2 mm, im zweiten von 1 mm, unter sonst gleichen Bedingungen). Sehr auffällig ist ferner, daß in allen Gasen die gemessenen Ströme ceteris paribus von der gleichen Größenordnung sind, was mit allen Beobachtungen der anderen Autoren an diesen Gasen in Widerspruch steht. Sehr bedenklich ist auch die absolute Größe des in Wasserstoff gemessenen Stroms (Maximalbetrag 1 bis $2 \cdot 10^{-11}$ Amp., bei den Vorversuchen mit anderer Ionisierungszelle (Kupfer) gar 1 bis 3×10^{-10} Amp.)

Von Fehlerquellen, die seine Messungen beeinflußten, erwähnt Cannegieter besonders Schwierigkeiten, das Gas in der Spektralröhre rein, bei konstantem Druck und konstanter Intensität zu halten, ferner Beschlag und Veränderungen am Flußspatfenster. Verunreinigungen der Gase dürften aber die Hauptrolle gespielt haben und sowohl Hallwachseffekt in der Ionisierungszelle wie an suspendierten Staubteilchen stark mitgewirkt haben. Der lichtelektrische Effekt an den Elektroden ist bei dieser Anordnung gar nicht auszuschließen, denn wenn auch kein direktes, so mußte doch reflektiertes Licht die Elektroden treffen: so beobachtete auch Cannegieter in allen Gasen geringere Aufladung ($^2/_3$ bis $^3/_4$) der Kondensatorplatte, die mit dem Elektrometer ver-

bunden war, wenn die Gegenkondensatorplatte negative, als wenn sie positive Ladung besaß. [Allerdings wurde ein Kontrollversuch mit negativem Resultat angestellt; die Kondensatorplatte, mit Elektrometer isoliert, zeigte keinerlei Aufladung, wenn die Gegenplatte geerdet war.] Daß Verunreinigungen möglich waren, geht aus Folgendem hervor: 1. Wattefilter, um Staub und Tröpfchen zurückzuhalten, werden nirgends erwähnt, 2. die zur Ionisierung benutzten Gase wurden nach der Erzeugung durch Kautschukschläuche ins Sammelreservoir geleitet. Die Gase Wasserstoff und Sauerstoff wurden durch Elektrolyse von Natronlauge, Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure, Stickstoff aus Luft, die über Ferrosulfat und Kaliumhydroxyd, darnach über glühendes Kupfer geleitet war, hergestellt. Demgegenüber will es wenig besagen, daß in der Apparatur zur Untersuchung der Ionisierung nur Glasverbindungen und Quecksilberhähne zur Verwendung kamen, ebensowenig, daß das zur Füllung der Spektralröhre benutzte Gas besonders gewonnen wurde (N aus $NaNO_2$, $(NH_4)_2SO_4$ und K_2CrO_4) und möglichst wenig mit Kautschuk in Berührung kam, wobei übrigens der Autor noch bezüglich Wasserstoff bemerkt: allein beim Apparat zur Herstellung von Wasserstoff wären zwei Kautschukverschlüsse nicht zu vermeiden gewesen. Dabei geht aus den zuvor besprochenen Arbeiten, die Cannegieter einleitend ausführlich bespricht, hervor, daß Verunreinigungen, Staub usw. sorgfältig auszuschließen sind, daß besonders Wasserstoff schon durch Vorbeileiten an Kautschuk (bei Atmosphärendruck) stark verunreinigt, dadurch absorbierend und entsprechend ionisierungsfähig wird. — Erwähnt sei noch, daß neben Schwankungen durch wechselnden Gasdruck, eventuell durch Verunreinigungen (genannt wird Quecksilber) in der Spektralröhre, ein Unterschied in der Ionisierungsstärke (Erhöhung um ca. 10 Proz.) bemerkt wurde, wenn die näher gelegene Elektrode der Geißlerröhre Kathode war. — Aus den angeführten Tabellen über das Verhältnis der Ionisationsströme in zwei Gasen als Funktion des Gasdruckes ist bezüglich der Absorption zu ersehen, daß diese mit wachsendem Druck rascher wächst bei Gasen wie Sauerstoff und Luft, als bei Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd; dasselbe zeigen die Absorptionskurven. — Entsprechend zeigen die Ionisationskurven bei den stark absorbierenden Gasen, Sauerstoff und Luft, bei hohem Druck, wo das erregende Licht oberflächlich absorbiert wird und nicht zwischen die Kondensatorplatten dringen kann, viel schwächere Ionisierung wie bei Wasserstoff und Stickstoff, umgekehrt bei niedrigen Drucken äußerst raschen Anstieg.

Während die vorgenannten Autoren in ihren Arbeiten mit Aus-

nahme Lenards sich lediglich mit dem Nachweis der Gasionisierung durch Licht und den damit zusammenhängenden Erscheinungen, mit Vergleichen zwischen Absorption und Ionisation, Messungen ihrer absoluten Größe und ähnlichem beschäftigten, untersuchte Hughes die Beweglichkeiten der durch Licht erzeugten Gasionen. — Bekanntlich wurden Lenard auf Grund der in seiner zweiten Arbeit bestimmten Ionenbeweglichkeiten, welche sehr starke Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Elektrizitätsträger ergaben (siehe S. 123), wiederholt Einwände gegen die Deutung seiner Versuche als Gasionisierung durch Licht gemacht und besonders betont, daß die Beweglichkeiten der positiven Träger der Größenordnung nach nicht übereinstimmten mit derjenigen, die bei Gasionisierung durch Röntgenstrahlen usw. gefunden wurde. — Um über diesen Punkt

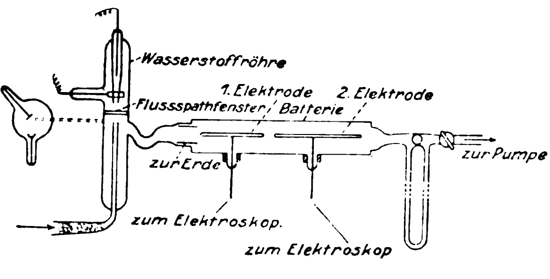


Fig. 4.

Klarheit zu schaffen, bestimmte Hughes nicht die absoluten Beweglichkeiten, sondern ihre Beweglichkeit relativ zu derjenigen, die die durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen besitzen. Die verwendete Methode war eine Modifikation derjenigen Rutherfords. Seine Versuchsanordnung — er stellte seine Versuche nur an Luft an — war kurz folgende. Als Strahlungsquelle für das ultraviolette Licht diente, wie bei Palmer und Cannegieter, die mit Flußspatfenster versehene Wasserstoffröhre nach Lyman. Die staubfrei filtrierte Luft wurde unmittelbar am Fenster vorbei in die Meßanordnung geleitet, diese bestand aus einem Zylinder, der auf bestimmtem positiven oder negativen Potential gehalten wurde und in der Achsenrichtung hintereinander zwei isolierte, je mit einem Elektrometer verbundene Elektroden trug, wie aus der folgenden Skizze der Versuchsanordnung zu ersehen ist. — Die ionisierte Luft wurde dann mit gemessener Geschwindigkeit durch den Zylinder gesaugt und an dem mit der zweiten Elek-

trode verbundenen Elektrometer abgelesen, welche Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit bei bestimmtem Potential des äußeren Zylinders von dieser Elektrode aufgenommen wurde. Diese Elektrizitätsmenge wurde als Ordinate graphisch eingetragen, während auf der Abszissenachse die zugehörigen Potentiale des Außenzylinders abgetragen wurden. Der Schnittpunkt der erhaltenen Kurve mit der x-Achse liefert das Potential, bei dem alle Elektrizitätsträger schon an die erste Elektrode abgegeben wurden. Nachdem so die Kurve für das ultraviolett bestrahlte Gas bei positiver und bei negativer Aufladung des äußeren Zylinders erhalten war, wurde die Messung in gleicher Weise an dem Gase durchgeführt, das mit Röntgenstrahlen ionisiert war. Zu dem Zwecke fiel ein Röntgenstrahlbündel unmittelbar unter dem Flußspat-

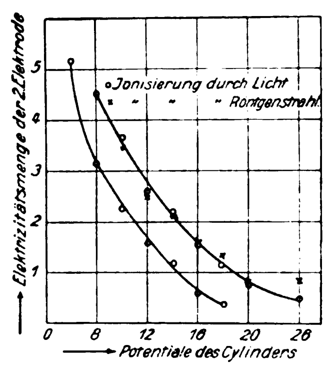


Fig. 5.

fenster in die Versuchsanordnung, um die Luft möglichst an der gleichen Stelle wie im vorigen Falle zu bestrahlen, während durch Bleischirme alles übrige sorgfältig abgedeckt war. Da gleichzeitig die von der ersten und von der zweiten Elektrode aufgenommenen Elektrizitätsmengen für sich gemessen wurden, war eine Kontrolle über etwaige Schwankungen der Strahlenquelle ermöglicht. — Weitere Kontrollversuche [Strömen des unbelichteten Gases, Beobachtung bei unbewegtem oder bestrahltem Gase, Prüfung auf Staubfreiheit nach der Kondensationsmethode] zeigten, daß keine merkbare Fehlerquelle die Resultate fälschte. Die Tabellen und Kurven ergaben sowohl für die negativen, leichter beweglichen, wie für die positiven bemerkenswerte Übereinstimmung, ob sie durch Licht oder Röntgenstrahlen erzeugt wurden, wie aus der einen hier beigefügten Figur zu ersehen ist, die die Kurven für die Beweglichkeit der negativen und positiven durch

Licht erzeugten Ionen und die der positiven durch Röntgenstrahlen gebildeten enthält. — Daß neben den direkt im Gase durch das ultraviolette Licht erzeugten negativen Trägern auch lichtelektrische Elektronen oder sekundäre Kathodenstrahlen von gleicher Beweglichkeit neben der Röntgenionisierung ausgelöst und mitgemessen wurden, kommt bei diesen Versuchen nicht fälschend in Betracht; wenn aber der Autor hinsichtlich der lichtelektrischen Elektronen den Schluß zieht, die wirksamen, die Luft ionisierenden Strahlen gehörten fast ausschließlich dem Spektralgebiet λ 1230 bis 1450 an, weil nur durch eines der benutzten Flußspatfenster Strahlen gegangen seien, die positive Träger bilden konnten, während die andern lediglich die negativen Ionen bildenden durchgelassen hätten (Hallwachseffekt), so scheint diese Folgerung nicht stichhaltig; denn die gebrauchten für die kurzwelligen Strahlen $\lambda < 1450$ undurchlässigen Flußspatstücke könnten ebensogut schon bei λ 1800 starke Absorption besessen haben, da es bekannt ist, daß geringe Beimengungen in Flußspat und in Quarz die Durchlässigkeitsgrenze stark verschieben.

(Eingegangen 12. Februar 1912.)

Besprechungen.

Svante Arrhenius, Les Atmosphères des Planètes. Conférence faite le 8 Mars 1911. (Publications de la Société de Chimie Physique.) 11 p. A. Hermann et Fils. Paris 1911. Prix 1 Fr.

Arrhenius, nicht minder durch seine kosmischen Theorien als durch seine physikalisch-chemischen Arbeiten bekannt, gibt hier auf knappem Raume eine an Einzelheiten reiche anschauliche Übersicht über die atmosphärischen Verhältnisse der Planeten auf Grund astronomischer Forschungen und eigener Hypothesen. In den Mittelpunkt stellt er die Beschreibung des Zustandes der Erdatmosphäre in den aufeinanderfolgenden vergangenen und künftigen Epochen der kosmischen Geschichte der Erde. Daran anschließend entwirft er ein Bild von den atmosphärischen Vorgängen auf der Venus und auf dem Mars, und gibt insbesondere auch eine wenigstens plausible Erklärung der „Kanäle" auf dem Mars. Der Vortrag zeichnet sich, wie alle Schriften des Verfassers, durch Klarheit und Ideenreichtum aus; zur Unterstützung der Anschaulichkeit sind ihm 6 gute Abbildungen beigegeben.

C. Doelter, Das Radium und die Farben. Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien. 133 S. Theodor Steinkopff, Dresden 1910. Preis geb. 5 M.

Der reiche Inhalt der Schrift wird aus folgender Inhaltsangabe ersichtlich: I. Einleitung, II. Untersuchungsmethoden, III. Farbenveränderungen anorganischer Stoffe, IV. Die Verfärbung der Gläser, V. Die Färbungen des Steinsalzes, VI. Die Farben der Edelsteine, VII. Organische Stoffe, VIII. Fällung kolloider Lösungen durch Radium und ultraviolette Strahlen. Umwandlung von amorphen Phasen in kristallinische, IX. Einwirkung des Radiums auf Gase, X. Allgemeines über die Radiumverfärbung.

Die Schrift ist in zweierlei Hinsicht verdienstvoll: erstens teilt der Verfasser zahlreiche eigene neue Beobachtungen mit, welche er in ausgedehnten Versuchen über die Änderung der Farbe vieler Körper infolge der Absorption von Radium- (α-, β-, γ-Strahlen), von Kathoden- und Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht gesammelt hat, zweitens stellt er erschöpfend und übersichtlich alle vorausgehenden Beobachtungen auf diesem Gebiet zusammen. Die Darstellung ist überall klar und belebt. Nicht bloß der Mineralog, sondern auch der Chemiker und Physiker wird an dem Buch Interesse finden, aus ihm neue Kenntnisse und Anregungen gewinnen.

P. Gaubert, Recherches récentes sur les facies des cristaux. (Publications de la Société de Chimie Physique.) 33 p. A. Hermann et Fils, Paris 1911. Prix 2 Fr.

Der Verfasser bespricht ausführlich die Abhängigkeit der Ausbildung von Kristallflächen von der Kristallisationsgeschwindigkeit und von dem Einfluß gelöster fremder Substanzen; einen besonderen Abschnitt widmet er den Flächen natürlicher Kristalle und den Sphäroliten. Er berücksichtigt hierbei sowohl französische wie nichtfranzösische Autoren auf diesem Gebiete.

O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle und deren Bedeutung für Physik, Chemie, Technik und Biologie. 388 S., 246 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911. Preis 12 M.

Mit Befriedigung darf der schaffensfreudige Verfasser feststellen, daß seine wertvolle Entdeckung der flüssigen Kristalle oder kristallinischen Flüssigkeiten heute sowohl bei Kristallographen wie bei Physikern und Chemikern eine steigende Anerkennung findet. Die Bedeutung seiner Entdeckung für die Erweiterung unserer Kenntnisse von den Aggregatzuständen erhellt allein daraus, daß sie so lange Zeit um Anerkennung kämpfen mußte. Der erzielte Fortschritt, die Häufung neuer Untersuchungen in der letzten Zeit rechtfertigen es, wenn der Verfasser mit seinem Buche in populärer Darstellung an ein breites Publikum sich wendet. Er geht in ihm von den Grundbegriffen des Kristalls, der molekularen Richtkraft, der Anisotropie und der elastischen und plastischen Deformation aus, kommt zunächst zu einer Darstellung einer Reihe von Eigenschaften gewöhnlicher Kristalle und beschreibt dann eingehend die so reiche Erscheinungswelt

der flüssigen Kristalle. In den Schlußkapiteln sucht er nach Zusammenhängen zwischen flüssigen Kristallen und biologischen Erscheinungen, so widmet er einen Abschnitt dem Wachstum von Lebewesen, andere Abschnitte den Atomseelen und der Muskelkraft. Wer auch nicht immer den weitgehenden Folgerungen des Verfassers zustimmen mag, wird doch seine Vielseitigkeit und erstaunliche Beobachtungsgabe bewundern und mit reichem Gewinn die beredte Zusammenstellung der an flüssigen Kristallen beobachteten Erscheinungen lesen.

N. A. Morosoff, Die Evolution der Materie auf den Himmelskörpern. Eine theoretische Ableitung des periodischen Systems. 41 S. Übersetzung von B. Pines und Dr. A. Orechoff. Th. Steinkopff, Dresden 1910. Preis M. 1.50.

Der Verfasser glaubt, aus drei Protoelementen nach der Analogie der Kohlenwasserstoffe das periodische System ableiten zu können.

A. Righi, Kometen und Elektronen. 64 S. Deutsch von M. Iklé. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911. Preis M. 2.40.

Der als Forscher und Schriftsteller gleich hervorragende Verfasser setzt klar und gemeinverständlich die Erscheinungen des Strahlungsdruckes und der Emission von elektrischen Strahlen auseinander und wendet sie in interessanter Weise auf die Erklärungen gewisser Eigenschaften der Kometen an. Die Übersetzung ist vorzüglich.

E. Rutherford, Radiumnormalmaße und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. 45 S. Deutsch von Dr. B. Finkelstein. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911. Preis M. 1.50.

Der Inhalt der kleinen Schrift ist folgender: Einleitung. Die Notwendigkeit einer Radiumeinheit. Vergleichung der Radiumnormalmaße. Die Veränderung eines Radiumnormalmaßes mit der Zeit. Die Messung der Emanation. Kleine Radiumeinheiten. Die Anwendung auf Thoriumprodukte. Vorschläge für eine Radiumeinheit.

Die Kenntnisnahme und Berücksichtigung der exakten Ausführungen Rutherfords ist für alle Arbeiten auf dem Gebiete der Radioaktivität eine Notwendigkeit.

F. Soddy, The chemistry of the radio-elements. 92 p. Longmans, Green and Co., London 1911. Pr. 2 s. 6 d.

Nach einer allgemeinen Beschreibung des Phänomens der Radioaktiviät und einer Klassifikation der Radioelemente stellt der Verfasser nach der Art chemischer Lehrbücher die chemischen und physikalischen Eigenschaften der 21 bis jetzt bekannten Radioelemente (Uranium-, Thorium- und Aktiniumreihe) zusammen. Sowohl der Physiker wie der Chemiker wird die ebenso übersichtliche wie inhaltsreiche Schrift aus der Feder eines so kompetenten Forschers wie Soddy begrüßen und mit Vorteil benutzen. Besondere Erwähnung verdienen die Ausführungen Soddys über die Stellung der Radioelemente im periodischen System.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

A. Becker, Über die Elektrizitätsträger in Gasen. Ann. d. Phys. **36**, 209 bis 280, 1911.

E. S. Bishop, Eine absolute Bestimmung der kleinsten Ionisierungsenergie eines Elektrons und die Anwendung der Theorie der Ionisierung durch Stoß auf Gasgemische. Phys. Zeitschr. **12**, 1148—1157, 1911.

E. S. Bishop, An absolute determination of the minimum ionizing energy of an electron and the application of the theory of ionization by collision to mixtures of gases. Phys. Rev. **33**, 325—353, 1911.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über einen Zusammenhang zwischen Quantenhypothese und Ionisierungsspannung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 967 bis 971, 1911.

J. Franck and **W. Westphal,** On the question of valency in gaseous ionization. Phil. Mag. **22**, 547—551, 1911.

J. L. Glasson, The variation of ionizing power with the velocity of cathode rays. Phil. Mag. **22**, 647—656, 1911.

A. Goldmann u. **S. Kalandyk,** Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken. Ann. d. Phys. **36**, 589—623, 1911.

F. Haber u. **G. Just,** Über die Aussendung von Elektronenstrahlen bei chemischen Reaktionen. Ann. d. Phys. **36**, 308—340, 1911.

F. Haber, Elektronenemission bei chemischen Reaktionen. Phys. Zeitschr. **12**, 1035—1044, 1911.

F. Horton, The positive ionization produced by phosphates when heated. Proc. Cambr. Soc. **16**, 318—320, 1911.

A. L. Hughes, The photoelectric effects of certain compounds. Proc. Cambr. Soc. **16**, 376—383, 1911.

M. Kinoshita and **R. Ichinohe,** On ionization due to an incandescent metallic filament in a vacuum bulb. Mem. Kyoto Univ. **3**, 171—188, 1911.

R. D. Kleeman, Über die Natur und die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase. Phys. Zeitschr. **12**, 900—908, 1911.

R. D. Kleeman, On the nature and velocity of an ion in a gas. Proc. Cambr. Soc. **16**, 285—298, 1911.

Z. Klemensiewicz, Über Bildung positiver Ionen an erhitzten Metallen. Krak. Anz. 1911, 417—424.

Z. Klemensiewicz, Über die Entstehung positiver Ionen an erhitzten Metallen. Ann. d. Phys. **36,** 796—814, 1911.

J. Kunz, On the positive potential of metals in the photoelectric effect and the determination of the wave-length equivalent of Röntgen rays. Phys. Rev. **33,** 208—214, 1911.

N. Leineweber, Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen. 52 S. Diss. Münster 1911.

P. Lenard u. **C. Ramsauer,** Über die Wirkungen sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. V. Teil. Wirkung des stark absorbierbaren Ultraviolett und Zusammenfassung. Heidelb. Ber. 1911, Nr. 24.

O. Lodge, Reply. Phil. Mag. **22,** 657—658, 1911.

S. G. Lusby, The mobility of the positive ion in flames. Phil. Mag. **22,** 775—791, 1911.

St. Meyer u. **V. F. Heß,** Über die Erreichung der Sättigungswerte bei Ionisation durch α-Strahlen. Wien. Ber. **120,** 1187—1198, 1911.

G. Moreau, Conductibilité électrique des flammes et rayonnements corpusculaires. Ann. chim. phys. **24,** 289—314, 1911.

H. Nienhaus, Über das lichtelektrische Verhalten von Lösungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10,** 250—263, 1911.

R. Pohl, Über eine Beziehung zwischen dem selektiven Photoeffekt und der Phosphoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 961—966, 1911.

C. Ramsauer, Über die Wirkungen sehr kurzwelligen, ultravioletten Lichtes auf Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 899—902, 1911; Phys. Zeitschr. **12,** 997—998, 1911.

E. Regener, Über den Einfluß der Kondensatorform auf den Verlauf der α-Strahlen-Sättigungsstromkurven. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 1065 bis 1073, 1911.

O. W. Richardson, The positive ionization from hot salts. Phil. Mag. **22,** 669—703, 1911.

R. Seeliger, Über Gasionisation durch Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **12,** 839—842, 1911.

O. Stuhlmann, The difference in the photoelectric effect caused by incident and emergent light. II. Phil. Mag. **22,** 854—864, 1911.

G. W. Todd, Über die Beweglichkeit des positiven Ions in Gasen bei tiefen Drucken. Rad. **8,** 113—115, 1911.

G. W. Todd, The mobility of positive ions produced from heated aluminium phosphate in gases at low pressures. Phil. Mag. **22,** 791—804, 1911.

J. S. Townsend, The mode of conduction in gases. Phil. Mag. **22,** 656 bis 657, 816, 1911.

J. S. Townsend, On the conductivity of a gas between parallel plate electrodes, when the current approaches the maximum value. Proc. Roy. Soc. **86,** 72—77, 1911.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Bloch, Das Entladungspotential in einem Magnetfeld. Rad. **8,** 51—59, 1911.

A. Hagenbach, Über die verschiedenen Formen des Kupfer- und Eisenbogens. Phys. Zeitschr. **12**, 1015—1020, 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1047—1057, 1911.

E. Hupka, Einfluß der geerdeten Umgebung auf die Höhe des Funkenpotentials zwischen Kugeln. Ann. d. Phys. **36**, 440—448, 1911.

F. E. Nipher, Disruptive discharges of electricity through flames. Proc. Am. Phil. Soc. **50**, 397—404, 1911.

A. Occhialini, Szintille a basso potenziale. Cim. **2**, 223—228, 1911.

A. Occhialini, Le condizioni di esistenza dell' arco fra carboni. Cim. **2**, 329—336, 1911.

R. Raisch, Über das Anoden- und Kathodengefälle und das Minimumpotential von Chlor. 34 S. Diss. Freiburg i. Br. 1911. Ann. d. Phys. **36**, 907—928, 1911.

F. H. Riesenfeld u. **W. Man,** Stille elektrische Entladungen bei Atmosphärendruck. Teil I. Heidelb. Ber. 1911, 17 S.

A. Righi, Vom Einfluß des Magnetfeldes auf die Stromstärke in verdünnter Luft. Phys. Zeitschr. **12**, 833—835, 1911.

P. Villard et **H. Abraham,** Mesures de potentiels explosifs entre 20000 volts et 300000 volts. C. R. **153**, 1200—1204, 1911.

J. B. Whitehead, The high voltage corona in air. Proc. Am. Phil. Soc. **50**, 374—396, 1911.

3. Elektrische Strahlen.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Magnetische Spektren der β-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **12**, 1099—1101, 1911.

A. Becker, Über die Absorption der Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 1020—1023, 1911.

A. Bestelmeyer, Über die spezifische Ladung langsamer Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 984—989, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 972 bis 975, 1911.

H. A. Bumstead, On the emission of electrons by metals under the influence of alpha rays. Phil. Mag. **22**, 907—922, 1911.

F. Butavand, Note au sujet de l'absorption et du rayonnement secondaire des rayons cathodiques. Ann. chim. phys. **24**, 421—432, 1911.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. C. R. **153**, 1066 bis 1068, 1911.

A. S. Eve, On the number of ions produced by the β rays and by the γ rays from radium *C*. Phil. Mag. **22**, 551—562, 1911.

A. Gehrts, Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **36**, 995—1026, 1911.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation. Phil. Mag. **22**, 613—621, 1911.

H. Geiger and **A. F. Kovarik,** On the relative number of ions produced by the β particles from the various radioactive substances. Phil. Mag. **22**, 604—613, 1911.

J. L. Glasson, The variation of ionizing power with the velocity of cathode rays. Phil. Mag. **22**, 647—656, 1911.

E. Goldstein, Über Erzeugung von Kanalstrahlen in Kalium, Rubidium und Cäsium. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 972—973, 1911.

W. Hammer, Über eine direkte Messung der Geschwindigkeit von Wasserstoffkanalstrahlen und über die Verwendung derselben zur Bestimmung ihrer spezifischen Ladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 955—960, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 1077—1080, 1911.

B. Ichinohe, On canal and cathode rays. Mem. Kyoto Univ. **3**, 193—195, 1911.

Ch. T. Knipp, Rays of positive electricity from the Wehnelt cathode. A preliminary note. Phil. Mag. **22**, 926—933, 1911.

W. Kossel, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen in der Nähe des Optimums der Primärgeschwindigkeit. 62 S. Diss. Heidelberg 1911.

W. Michl, Über die Äquivalenz zwischen Luft und Metallen in bezug auf die Absorption von α-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit. Wien. Ber. **120**, 663—676, 1911.

M. Reinganum, Streuung und photographische Wirkung der α-Strahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 848—849, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 1076 bis 1077, 1911.

A. Righi, Zwei neue Versuche über magnetische Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 835—837, 1911.

R. Seeliger, Über die Bremsung des Elektrons in einem verdünnten Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1094—1100, 1911.

R. Whiddington, The transmission of cathode rays through matter. Proc. Cambr. Soc. **16**, 321—325, 1911.

R. Whiddington, The velocities of the cathode particles ejected by characteristic Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **16**, 326—330, 1911.

4. Die Ionen in Metallen.

U. Bordoni, Contributo allo studio dell' influenza dello stato magnetico sopra i fenomeni termo-elettrici. Cim. **2**, 245—290, 1911.

Broniewski et **Hackspill,** Sur les propriétés électriques des métaux alcalins, du rhodium et de l'iridium. C. R. **153**, 814—816, 1911.

F. C. Brown, The recovery of the Giltay selenium cell and the nature of light-action in selenium. Phys. Rev. **33**, 403—420, 1911.

A. E. Caswell, Determination of Peltier electromotive force for several metals by compensation methods. Phys. Rev. **33**, 379—402, 1911.

P. Cermak u. **H. Schmidt,** Die thermoelektrischen Kräfte beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustande. Ann. d. Phys. **36**, 575 bis 588, 1911.

O. M. Corbino, Das experimentelle Studium des Hallphänomens und die Elektronentheorie der Metalle. Phys. Zeitschr. **12**, 842—845, 1911.

B. Glatzel, Die Trägheit von Selenzellen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 778 bis 792, 1911.

J. Koenigsberger, O. Reichenheim u. **K. Schilling,** Bemerkung zu der

Abhandlung von F. Streintz und A. Wellik, Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen. Phys. Zeitschr. **12**, 1139–1142, 1911.

H. Pécheux, Résistivité et thermoélectricité du tantale. C. R. **153**, 1140 bis 1141, 1911.

M. v. Pirani u. **A. R. Meyer,** Über den Schmelzpunkt und den Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes des Tantals. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 908—910, 1911.

O. W. Richardson, The electron theory of contact electromotive force and of thermoelectricity. Phys. Rev. **33**, 448—449, 1911.

Ch. Ries, Der Spannungseffekt am Selen und Antimonit. Ann. d. Phys. **36**, 1055—1065, 1911.

G. Rossi, Variazione di resistenza del mercurio e delle amalgame di bismuto nel campo magnetico. Cim. **2**, 337–348, 1911.

A. W. Smith, The transverse thermomagnetic effect in nickel and cobalt. Phys. Rev. **33**, 295–306, 1911.

F. Streintz u. **A. Wellik,** Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen. Phys. Zeitschr. **12**, 845—854, 1911.

G. G. Urasow, Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung der festen Phase. Leitfähigkeit und Härte der Magnesium-Kadmiumlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 31—47, 1911.

H. Zahn, Über scheinbaren Hall-Effekt bei hochfrequenten Wechselströmen und ein hierauf beruhendes empfindliches Nullinstrument. Ann. d. Phys. **36**, 553–574, 1911.

5. Ionisation in Elektrolyten.

S. Arrhenius, Über die Energieverhältnisse der Dampfbildung und der elektrolytischen Dissoziation. Med. Vet. Nobelinst. Nr. 8, 1911.

A. H. W. Aten, Die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 1—23, 1911.

W. C. Bray and **F. L. Hunt,** Conductance of aqueous solutions of sodium chloride, hydrochloric acid and their mixtures. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 781—795, 1911.

J. Carvallo, Sur la conductibilité de l'éther pur. C. R. **153**, 1144—1145, 1911.

A. Colson, Les sulfates chromiques et les ions. Bull. soc. chim. **9**, 862 bis 868, 1911.

J. S. Guy and **H. C. Jones,** Conductivity and viscosity in mixed solvents containing glycerol. Amer. Chem. Journ. **46**, 131—197, 1911.

E. C. Franklin, The electrical conductivity of liquid sulphur dioxyde solutions at -33.5^0, -20^0, -10^0, 0^0 and $+10^0$. Journ. phys. chem. **15**, 675—697, 1911.

H. H. Hosford and **H. C. Jones,** The conductivities, temperature coefficients of conductivity and dissociation of certain electrolytes. Amer. Chem. Journ. **46**, 240—278, 1911.

F. L. Hunt, Conductance and ionization of certain salts at 18 and 25^0. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 795—803, 1911.

E. Mameli, Über die elektrische Leitfähigkeit der Chloressigsäure in wässeriger Lösung. Gazz. chim. ital. **41,** 294—319, 1911.

A. A. Noyes u. **K. G. Falk,** Die Eigenschaften von Salzlösungen in Beziehung zu der Ionentheorie. II. Elektrische Überführungszahlen. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1436—1460, 1911.

A. A. Noyes u. **R. H. Lombard,** Die Leitfähigkeit und Ionisation eines penta- und eines hexaionischen Salzes. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1423—1436, 1911.

J. R. Partington, The temperature-coefficient of the electrical conductivity of hydrogen chloride in alcoholic solution. Journ. chem. soc. **99**, 1937 bis 1941, 1911.

P. Walden, Über den Zusammenhang zwischen dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit und der inneren Reibung. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 257—283, 1911.

E. W. Washburn, Die Gesetze „konzentrierter" Lösungen. II. Die Beurteilung des Ionisationsgrades von Elektrolyten in mäßig konzentrierten Lösungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1461 - 1478, 1911.

E. P. Wightman and **H. C. Jones,** A study of the conductivity and dissociation of organic acids in aqueous solutions between zero and thirty-five degrees. Amer. Chem. Journ. **46**, 56—112, 1911.

L. G. Winston and **H. C. Jones,** The conductivity, temperature coefficients of conductivity and dissoziation of certain electrolytes in aqueous solution from 0° to 35°. Probable inductive action in solution and evidence for the complexity of the ion. Amer. Chem. Journ. **46**, 368 bis 413, 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

Bedeau, Étude de la variation de force électromotrice des piles avec la température. Ann. chim. phys. **24**, 553—563, 1911.

H. S. Carhart, Thermodynamics of concentration cells. Bull. Bur. of Stand. **7**, 475—494, 1911.

W. R. Dunstan and **J. R. Hill,** The passivity of iron and certain other metals. Journ. chem. soc. **99**, 1853—1866, 1911.

R. Ellis, Die Eigenschaften der Ölemulsionen. I. Die elektrische Ladung. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 321—352, 1911.

F. H. Getman, Differences of potential between cadmium and alcoholic solutions of some of its salts. Amer. Chem. Journ. **46**, 117—130, 1911.

A. Grumbach, Contribution à l'étude de l'électrisation de contact. Ann. chim. phys. **24**, 433—501, 1911.

J. Guyot, Sur les différences de potentiel de contact apparentes entre un métal et des solutions électrolytiques. C. R. **153**, 867—869, 1911.

F. Haber u. **J. Zawadzki,** Über die Polarisierbarkeit fester Elektrolyte. (Ein Beitrag zu den Grundlagen der Passivitätslehre.) Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 228—243, 1911.

P. Janet, F. Laporte et **R. Jouaust,** Détermination de la force électromotrice en valeur absolue de l'élément Weston normal. C. R. **153**, 718 bis 719, 1911.

R. Kremann u. **F. Hofmeyer,** Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen. (Das ternäre System Zink-Silber-Blei.) Monatsh. f. Chem. **32**, 597—608, 1911.

R. de Muynck, Beitrag zur Kenntnis der Elektrostenolyse. Ann. soc. scient. Bruxelles **38**, 132—139, 1911.

L. W. Öholm, Über das Potential des Ozons. Öfvers. Finsk. Vet.-Soc. Förh. **53**, A, Nr. 9, 1911.

P. Pfeiffer, Entwurf einer chemischen Theorie galvanischer Ketten vom Typus des Daniellelements. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 990—994, 1911.

F. Pollitzer, Zur Thermodynamik der Clarkelements. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 374—383, 1911.

G. Timofejew, Piezochemische Studien. VIII. Der Einfluß des Druckes auf die Affinität. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 299—320, 1911.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

D. F. Comstock, The general principles. Proc. Amer. Phil. Soc. **50**, 321 bis 332, 1911.

P. Gruner, Les conceptions modernes de la nature de l'électricité. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 185—189, 1911.

A. E. Haas, Über Gleichgewichtslagen von Elektronengruppen in einer äquivalenten Kugel von homogener positiver Elektrizität. Wien. Ber. **120**, 1111—1171, 1911.

R. Hargreaves, A kinematical theorem in radiation. Proc. Cambr. Soc. **16**, 331—335, 1911.

A. Joffé, Zur Theorie der Strahlungserscheinungen. Ann. d. Phys. **36**, 534 bis 552, 1911.

G. H. Livens, Some further problems connected with the motion of charged spheres. Phil. Mag. **22**, 943—948, 1911.

W. Peddie, The problem of partition of energy, especially in radiation. Phil. Mag. **22**, 663—668, 1911.

H. Poincaré, Sur la théorie de quanta. C. R. **153**, 1103—1108, 1911.

O. W. Richardson, The dynamical effects of aggregates of electrons. Proc. Amer. Phil. Soc. **50**, 347—365, 1911.

A. Sommerfeld, Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik. Phys. Zeitschr. **12**, 1057—1069, 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1074—1093, 1911.

K. Tamaki, Motion of an electron in the neighbourhood of a negativly charged sphere. Mem. Kyoto Univ. **3**, 137—140, 1911.

J. D. van der Waals jr., Energy and mass. Proc. Amsterd. **14**, 239—255, 1911.

E. Weiß, Ladungsbestimmungen an Silberteilchen. Wien. Ber. **120**, 1021 bis 1068, 1911.

H. Th. Wolff, Bemerkungen zu der Frage nach den Kräften, welche die Ladung eines Elektrons zusammenhalten. Ann. d. Phys. **36**, 1066 bis 1070, 1911.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. F. W. **Alexanderson**, Die magnetischen Eigenschaften des Eisens bei Hochfrequenz bis zu 200000 Per./Sek. Elektrot. Zeitschr. **32**, 1078 bis 1081, 1911.

L. A. **Babbitt**, The von Waltenhofen phenomenon in soft iron rings. Proc. Amer. Acad. **47**, 229—264, 1911.

F. **Behnsen**, Der Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers. Phys. Zeitschr. **12**, 1157—1160, 1911.

A. **Bernini**, Sul magnetismo susseguente de ferro. Cim. **2**, 291—322, 1911.

G. **Ercolini**, Alcuni fenomeni magneto-elastici del ferro e del nichel. Cim. **2**, 213—222, 1911.

E. **Dippel**, Abhängigkeit der spezifischen Wärme gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte und ihr Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften bei Heuslerschen Legierungen. 44 S. Diss. Marburg 1910.

E. **Feytis**, Étude magnétique du rôle de l'eau dans la constitution de quelques hydrates solides. C. R. **153**, 668—671, 1911.

R. **Gans**, Das magnetische Verhalten im Magnetfeld hergestellter elektrolytischer Eisenschichten. Phys. Zeitschr. **12**, 911—917, 1911.

R. **Gans**, Die Gleichung der Kurve der reversiblen Suszeptibilität. Phys. Zeitschr. **12**, 1053—1054, 1911.

T. **Guesotto** e St. **Breda**, Il fenomeno Wiedemann in fili sottili di acciaio al silicio. Atti di Veneto **70**, 1253—1274, 1911.

O. **Grotrian**, Der Eisenzylinder im homogenen Magnetfelde. Zweite Mitteilung. Ann. d. Phys. **36**, 929—957, 1911.

A. **Heydweiller**, Zur Magnetonentheorie. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1063 bis 1064, 1911.

S. **Hilpert** u. Th. **Dieckmann**, Zur Kenntnis der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Chem. Ber. **44**, 2831—2835, 1911.

L. **Lombardi**, Sulla magnetizzazione del ferro entro a campi continui ed a campi alternativi. Cim. **2**, 159—212, 1911.

P. **Pascal**, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (11e note). Bull. soc. chim. **9**, 868—873, 1911.

D. **Radovanovitch**, La susceptibilité initiale du nickel en fonction de la température et la variation du point de transformation magnétique avec la champ. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 315—337, 1911.

H. **Roeder**, Ist die magnetische Nachwirkung auf Selbstinduktion im Magnetisierungskreise zurückzuführen? 49 S. Diss. Halle 1911.

S. W. J. **Smith**, W. **White** and S. G. **Barker**, The magnetic transition temperature of cementite. Proc. Phys. Soc. London **24**, 62—69, 1911.

W. W. **Stieler**, The magnetization of cobalt as a function of the temperature and the determination of its intrinsic magnetic field. Phys. Rev. **33**, 268—294, 1911.

W. **Vaupel**, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle. 34 S. Diss. Halle 1911.

R. H. Weber, Die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydulsalze der Eisengruppe. Ann. d. Phys. **36,** 624—646, 1911.

P. Weiß, Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 718—755, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 935—952, 1911.

P. Weiss et **G. Foex,** Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au-dessus du point de Curie. Journ. de phys. **1**, 805—814, 1911.

P. Weiss, Sur la rationalité des rapports des moments magnétiques moléculaires et le magnéton. Journ. de phys. **1**, 900—912, 1911.

P. Weiss et **O. Bloch,** Sur l'aimantation du nickel, du cobalt et des alliages de nickel et de cobalt. C. R. **153**, 941—943, 1911.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

A. Amerio, Recenti progressi nello studio delle radiazioni di temperatura. Rivista. Cim. **2**, 397—403, 1911.

E. v. Bahr u. **J. Koenigsberger,** Über die Farbe anorganischer Salze und die Berechnung der schwingenden Teile. Heidelb. Ber. **1911**, Nr. 26.

U. Cisotti, Sulla dispersività in relazione ad una assegnata frequenza. Cim. **2**, 360—374, 1911.

H. Duval, Réfraction moléculaire de composés azoïques. C. R. **153**, 874 bis 876, 1911.

A. Eucken, Neuere Untersuchungen über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 489—534, 1911.

A. W. Ewell, Torsional rotatory polarization. Phys. Rev. **33**, 451, 1911.

P. Gaubert, Sur les indices de réfraction des cristaux liquides mixtes. C. R. **153**, 1158—1160, 1911.

T. H. Havelock, Optical dispersion: a comparison of the maxima of absorption and selective reflection for certain substances. Proc. Roy. Soc. **86**, 1—14, 1911.

T. H. Havelock, The influence of the solvent on the position of absorption bands in solutions. Proc. Roy. Soc. **86**, 15—20, 1911.

J. Koch, Über die Reflexion des Lichtes an Kalkspat in der Nähe von dessen metallischer Reflexionsbande bei ca. 6,6 μ. Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **7**, Nr. 9, 1911.

G. P. Morgan and **A. Clayton,** The absorption spectra of the nitration products of dimethyl-*p*-toluidine. Journ. chem. soc. **99**, 1953—1960, 1911.

C. Porlezza, Contributo alla connoscenza dello spettro a bande del tetrafluoro di silicio. Linc. Rend. **20**, 486—490, 1911.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various chlorine and bromine derivatives of benzene and toluene as vapours, in solution and in thin films. Journ. chem. soc. **99**, 1699—1712, 1911.

J. E. Purvis, The absorption spectra of triketohydrindene hydrate and certain derivatives. Journ. chem. soc. **99**, 1941—1949, 1911.

F. Röhrs, Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Dissoziation in nichtwässerigen Lösungsmitteln. 54 S. Diss. Rostock 1910.

K. Schaum u. **H. Wüstenfeld,** Über selektive Absorption und Emission. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 213—237, 1911.

F. Schwers, Risposta a una critica del sign. A. Mazzucchelli: „A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari." Linc. Rend. **20**, 510—518, 1911.

F. Schwers, La densité et la réfraction du système furfurol + eau. Bull. de Belg. **1911**, 641—652.

N. Selioski u. **N. Rosanow,** Über die Absorptionsspektren im ultravioletten Gebiete der Nitroverbindungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, chem. T., 1173—1183, 1911.

A. W. Stewart u. **R. Wright,** Studien über Absorptionsspektren. IV. Einfluß des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Chem. Ber. **44**, 2819—2826, 1911.

J. Suchý, Wärmestrahlung und Wärmeleitung. Ann. d. Phys. **36**, 341 bis 382, 1911.

E. Valla, Sugli spettri di assorbimento di sali inorganici complessi. Linc. Rend. **20**, 406—411, 1911.

W. Voigt, Zwei Antworten. Ann. d. Phys. **36**, 866—870, 1911.

H. v. Wartenberg, Zur Kenntnis der kristallinen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **12**, 837—839, 1911.

H. v. Wartenberg, Bemerkung zu meiner Arbeit über kristalline Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **12**, 1230, 1911.

E. A. Wülfing, Über die Lichtbrechung des Kanadabalsams. Heidelb. Ber. **1911**, Nr. 20.

C. Zakrzewski, Über die optischen Eigenschaften der Metalle. II. Krak. Anz. **1911**, 314—329.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

W. W. Coblentz, Die Farbe des von Feuerfliegen und Leuchtkäfern (Lampyridae) ausgesandten Lichtes. Phys. Zeitschr. **12**, 917—920, 1911.

E. Dickson, Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 166—180, 181—199, 1911.

J. von Kowalski, Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 952, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 956—969, 1911.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. XVI. The fluorescence and absorption of certain uranyl salts. Phys. Rev. **33**, 354 bis 378, 1911.

R. Pohl, Über eine Beziehung zwischen dem selektiven Photoeffekt und der Phosphoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 961—966, 1911.

P. Singh, S. Maulik, Nature of light emitted by fireflies. Nat. **88**, 111, 1911.

P. Vaillant, Sur les variations de la conductibilité d'un corps phosphorescent sous l'action de la lumière. C. R. **153**, 1141—1144, 1911.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

E. v. Bahr, Über die Veränderung von Absorptionslinien durch fremde

Gase. (Bemerkung zu Mitteilungen von Chr. Füchtbauer und G. Hertz.) Phys. Zeitschr. **12**, 1167—1169, 1911.

A. Becker, Über die Diffusion leuchtender Metalldämpfe in Flammen und über die Lichtemissionszentren dieser Dämpfe. I. Teil. Meßmethode und deren Theorie. Heidelb. Ber. **1911**, Nr. 7.

W. Crookes, On the spectrum of boron. Proc. Roy. Soc. **86**, 36—41, 1911.

F. Croze, Sur le spectre du pôle négatif de l'oxygène. C. R. **153**, 664 bis 665, 1911.

W. T. David, Radiation in explosions of coal-gas and air. Phil. Trans. **211**, 375—410, 1911.

B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. 69 S. Diss. Tübingen 1911.

H. Donaldson, On the spectra of the electrodeless ring discharge in certain gases. Phil. Mag. **22**, 720—727, 1911.

F. Exner u. **E. Haschek,** Über das Bogen- und Funkenspektrum des Radiums. Wien. Ber. **120**, 967—971, 1911.

P. Eversheim, Weitere Messungen über Wellenlängennormalen im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **36**, 1071—1076, 1911.

K. Fredenhagen, Über die Beeinflussung der Absorption des Natriumdampfes durch neutrale Gase. Phys. Zeitschr. **12**, 909—911, 1911.

G. E. Gibson, Über eine monochromatische Temperaturstrahlung des Thalliumdampfes. Phys. Zeitschr. **12**, 1145—1148, 1911.

L. Grebe, Die Strahlung der Quecksilberlampe. Ann. d. Phys. **36**, 834 bis 840, 1911.

F. Horton, On the origin of spectra. Proc. Cambr. Soc. **16**, 313—317, 1911.

P. P. Koch u. **W. Friedrich,** Über den Nachweis anomaler Dispersion in leuchtendem Quecksilberdampf. Phys. Zeitschr. **12**, 1193—1197, 1911.

R. Komp, Die grüne Kohlebande $\lambda = 5635$. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 117—134, 1911.

N. Lockyer, On the iron flame spectrum and those of sun-spots and lower-type stars. Proc. Roy. Soc. **86**. 78—80, 1911.

F. Lindholm, Etude de la loi de Beer sur l'absorption dans le spectre infrarouge. Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **7**, Nr. 2, 1911.

J. Meunier, Sur les conditions de la production du spectre de Swan et sur ce qu'on peut en conclure relativement aux comètes qui possèdent ce spectre. C. R. **153**, 863—865, 1911.

U. Meyer, Über einen möglichen Unterschied zwischen Emissions- und Absorptionsspektren. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn T. Krawetz. Phys. Zeitschr. **12**, 869—870, 1911.

A. Miethe u. **B. Seegert,** Über Wellenlängenmessungen an einigen Platinmetallen im kurzwelligen ultravioletten Spektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 245—250, 1911.

G. Millochau, Contribution à l'étude des effets spectraux des décharges électriques dans les gaz et les vapeurs. C. R. **153**, 808—812, 1911.

E. E. Mogendorff, Summational and differential vibrations in line spectra. Proc. Amsterd. **14**, 470—481, 1911.

C. Porlezza, Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler. Linc. Rend. **20,** 584—587, 642—645, 1911.

R. Rossi, On a relation between the atomic volumes and the spectra of elements. Phil. Mag. **22,** 922—925, 1911.

H. Rubens u. **H. v. Wartenberg,** Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 796—804, 1911; Phys. Zeitschr. **12,** 1080—1081, 1911.

O. Schulemann, Das Funkenspektrum des Indiums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10,** 263—280, 1911.

J. Stark, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn Lunkenheimer über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **36,** 861—865, 1911.

J. Stark, Antwort auf die Bemerkung des Herrn Baerwald, betreffend die Einwirkung eines Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **36,** 859—860, 1911.

G. Stead, On the separation of spectra in compound gases. Phil. Mag. **22,** 727—733, 1911.

W. Steubing, Zweite Antwort an Herrn Kayser. Ann. d. Phys. **36,** 1077 bis 1080, 1911.

R. J. Strutt, Further observations on the afterglow of electric discharge and kindred phenomena. Proc. Roy. Soc. **24,** 1—8, 1911.

H. Wilsar, Über den Ursprung der Träger der bewegten und der ruhenden Intensität der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **12,** 1091—1094, 1911.

R. W. Wood, Die Resonanzspektren des Joddampfes und ihre Vernichtung durch Gase der Heliumgruppe. Phys. Zeitschr. **12,** 1204—1211, 1911.

R. W. Wood, The resonance spectra of jodine vapour and their destruction by gases of the helium group. Phil. Mag. **22,** 469—481, 1911.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton, Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 766—770, 1911; Phys. Zeitschr. **12,** 953—955, 1911.

P. D. Foote, The magnetic rotation and ellipticity for massive metal mirrors. Journ. Wash. Acad. **1,** 145—147, 1911.

R. Leiser, Über elektrische Doppelbrechung der Gase. Verh. d. D Phys. Ges. **13,** 903—905, 1911; Phys. Zeitschr. **12,** 955—956, 1911.

O. Lüttig, Das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Mangan und Argon. 47 S. Diss. Halle 1911.

St. Rybár, Über die Zerlegung der Spektrallinien von Lanthan und Kobalt im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **12,** 889—900, 1911.

W. Voigt, Zwei Antworten. Ann. d. Phys. **36,** 866—870, 1911.

W. Voigt, Zur Theorie der komplizierten Zeemaneffekte. Ann. d. Phys. **36,** 873—906, 1911.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla, Die Spektren der fluoreszierenden Röntgenstrahlungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8,** 471—488, 1911.

Ch. G. Barkla and **J. Nicol,** Homogeneous fluorescent x-radiations of a second series. Proc. Phys. Soc. London **24,** 9—18, 1911.

J. A. Crowther, On the scattered Röntgen radiation from different radiators. Proc. Cambr. Soc. **16,** 365—369, 1911.

A. S. Eve, On the number of ions produced by the β rays and by the γ rays from radium C. Phil. Mag. **22,** 551—562, 1911.

V. F. Heß, Über die Absorption der γ-Strahlen in der Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **12,** 998—1001, 1911.

V. F. Heß, Über direkte Messungen der Absorption der γ-Strahlen von Radium C in Luft. Wien. Ber. **120,** 1205—1212, 1911.

E. Marx, Über die Messungen der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8,** 535—548, 1911.

E. G. Rieman, On the fatigue of metals subjected to Röntgen radiation. in the presence of chemically active gases. Phys. Rev. **33,** 433—441, 1911.

A. Sommerfeld, Über die Struktur der γ-Strahlen. Münch. Ber. **1911,** 1 bis 60.

R. Whiddington, Characteristic Röntgen radiations. Nat. **88,** 143, 1911.

R. Whiddington, The velocities of the cathode particles ejected by characteristic Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **16,** 326—330, 1911.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

F. Eisenlohr, Über die Spektrochemie der Nebenvalenzen. Chem. Ber. **44,** 3188—3208, 1911.

B. K. Emerson, Concerning a new arrangement of the elements on a helix and the relationships which may be usefully expressed thereon. Science **34,** 640—652, 1911.

G. T. Gazarian, Sur une relation générale entre les propriétés physiques des corps: application aux densités. C. R. **153,** 871—874, 1911.

G. T. Gazarian, Sur une relation générale entre les propriétés physiques des corps: application à la viscosité, la capillarité, l'énergie superficielle, la chaleur de vaporisation, le diamètre rectiligne. C. R. **153,** 1071—1074, 1911.

P. Girard et **V. Henri,** Au sujet de nouvelles hypothèses sur l'état moléculaire des corps en solution. C. R. **153,** 946—948, 1911.

Ph. A. Guye, Complexité moléculaire dans l'état liquide. Journ. chim. phys. **9,** 505—518, 1911.

F. Haber, Über den festen Körper sowie über den Zusammenhang ultravioletter und ultraroter Eigenwellenlängen im Absorptionsspektrum fester Stoffe und seine Benutzung zur Verknüpfung der Bildungswärme mit der Quantentheorie. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 1117—1135, 1911.

A. J. Hopkins, Specific gravities of the elements and the periodic system. Journ. Amer. Chem. Soc. **33,** 1005—1027, 1911.

R. D. Kleeman, The heat of combustion of a molecule and its chemical attraction constant. Proc. Cambr. Soc. **16,** 299—312, 1911.

J. Koenigsberger, Physikalische Messungen der chemischen Affinität durch Elektrizitätsleitung und Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 931—944, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 1084—1090, 1911.

F. A. Lindemann, Über Beziehungen zwischen chemischer Affinität und Elektronenfrequenzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1107—1116, 1911.

A. N. Meldrum, The development of the atomic theory: (7) The rival claims of William Higgins and John Dalton. Mem. Manch. Soc. **55**, Nr. 22, 1911.

J. W. Nicholson, A structural theory of the chemical elements. Phil. Mag. **22**, 864—889, 1911.

R. Rossi, On a relation between the atomic volumes and the spectra of elements. Phil. Mag. **22**, 922—925, 1911.

F. Sanford, Die Bedeutung des periodischen Systems. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1005—1027, 1911.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

G. Claude, Sur la volatilisation des électrodes dans les tubes à néon. C. R. **153**, 713—715, 1911.

V. Ehrlich u. **F. Ruß,** Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. Wien. Ber. **120**, 703 bis 782, 1911.

F. Fischer u. **M. Wolf,** Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. Chem. Ber. **44**, 2956—2965, 1911.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung. Wien. Ber. **120**, 1213—1223, 1911.

S. C. Lind, Über einige chemische Wirkungen der Radiumstrahlen. Rad. **8**, 289—292, 1912.

R. J. Strutt, A chemically active modification of nitrogen produced by the electric discharge. II. Proc. Roy. Soc. **86**, 56—63, 1911.

R. J. Strutt, The flame arising from the nitrogen-burning arc. Proc. Roy. Soc. **85**, 533—536, 1911.

J. Zenneck, Die Zersetzung von NO_2 im Glimmstrom. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 953—954, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 972, 1911.

J. Zenneck u. **B. Strasser,** Über die Zersetzung von NO_2 im Glimmstrom. Phys. Zeitschr. **12**, 1201—1204, 1911.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. Blumer, Notiz zur elektrolytischen Persulfatdarstellung. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 965—966, 1911.

Ch. A. Peters, The electrolysis of sodium chloride with the mercury cathode. Sill. Journ. **32**, 365—385, 1911.

R. E. Slade, Studies of ammonium solutions. I. An ammonium electrode. Journ. chem. soc. **99**, 1974—1982, 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

D. **Berthelot,** Sur la stabilité des divers types de poudre sans fumée vis-à-vis des rayons ultraviolets. C. R. **153,** 1220—1223, 1911.

A. **Besson,** Sur la formation d'eau oxygénée sous l'effluve électrique. C. R. **153,** 877—879, 1911.

D. L. **Chapman** and F. H. **Gee,** The photochemical and thermal interaction of chlorine and carbon monoxide. Journ. chem. soc. **99,** 1726—1739, 1911.

M. **Chikashigé,** Metallographische und photochemische Untersuchungen über das System Schwefel und Tellur. Mem. Kyoto Univ. **3,** 197 bis 210, 1911.

K. **Gebhard,** Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen. Ein Beitrag zur Theorie der Valenz und der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung. Journ. f. prakt. Chem. **84,** 561—625, 1911.

F. M. **Jaeger,** The photochemical transformations of ferri-trichloroacetate solutions. Proc. Amsterd. **14,** 342—356, 1911.

J. **Plotnikow,** Photochemische Studien. III. Über räumlich fortschreitende Lichtreaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **78,** 293—298, 1911.

Rayleigh, On the general problem of photographic reproduction with suggestions for enhancing gradation originally invisible. Phil. Mag. **22,** 734—740, 1911.

G. **Reboul,** Impressions photographiques sur cuivre. C. R. **153,** 1215 bis 1217, 1911.

J. **Stark,** Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Leimbach zu meiner Untersuchung über das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung. Ann. d. Phys. **36,** 855—858, 1911.

H. **Suida,** Das photochemische Verhalten des Nitroterephthalaldehyds. Journ. f. prakt. Chem. **84,** 827—830, 1911.

A. **Wigand,** Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels. (Nachtrag.) Zeitschr. f. phys. Chem. **78,** 208, 1911.

Ch. **Winther,** Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit. II. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10,** 209—211, 1911.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

B. **Boltwood,** Radioactivity. Proc. Amer. Phil. Soc. **50,** 333—346, 1911.

E. **Ebler** u. M. **Fellner,** Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. (Methoden zur Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen.) Zeitschr. f. anorg. Chem. **73,** 1—30, 1911.

H. **Geiger** and J. M. **Nuttall,** The ranges of the α particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation. Phil. Mag. **22,** 613—621, 1911.

H. C. **Jones,** The electrical nature of matter and radioactivity. London Constable and Co., 1911.

E. Rutherford and **H. Geiger,** Transformation and nomenclature of the radioactive emanations. Phil. Mag. **22**, 621—629, 1911.

F. Soddy, The chemistry of the radio-elements. 92 S. Longmans and Co., London 1911.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Magnetische Spektren der β-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **12**, 1099—1101, 1911.

N. Campbell, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Hauser: Über die Selbstaufladung von Polonium. Phys. Zeitschr. **12**, 870—871, 1911.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. C. R. **153**, 1066 bis 1068, 1911.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation. Phil. Mag. **22**, 613—621, 1911.

E. Marsden and **T. Barratt,** The α-particles emitted by the active deposits of thorium and actinium. Proc. Phys. Soc. London **24**, 50—61, 1911.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

B. B. Boltwood and **E. Rutherford,** Production of helium by radium. Phil. Mag. **22**, 586—604, 1911.

R. W. Boyle, The solubility of radium emanation. Application of Henrys law at low partial pressures. Phil. Mag. **22**, 840—854, 1911.

F. Exner u. **E. Haschek,** Über das Bogen- und Funkenspektrum des Radiums. Wien. Ber. **120**, 967—971, 1911.

E. Gleditsch, Über das Verhältnis zwischen Uran und Radium in aktiven Mineralien. Rad. **8**, 256—273, 1911.

O. Hahn, Über die Eigenschaften des technisch hergestellten Mesothoriums und seine Dosierung. Chem.-Ztg. **85**, 845—846, 1911.

L. Haitinger u. K. Peters, Über Radium und Mesothor aus Monazitsand. Radiologischer Teil von St. Meyer. Wien. Ber. **120**, 1199—1204, 1911.

Herchfinkel, Versuche zur Darstellung von metallischem Radium. Rad. **8**, 299—301, 1911.

G. v. Hevesy, Über die Löslichkeit von Aktiniumemanation in Flüssigkeiten und Kohle. Phys. Zeitschr. **12**, 1214—1224, 1911.

W. Marckwald u. **A. S. Russell,** Über den Radiumgehalt von Uranerzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 457—470, 1911.

L. Meitner, Über einige einfache Herstellungsmethoden radioaktiver Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **12**, 1094—1099, 1911.

H. G. J. Moseley and **K. Fajans,** Radioactive products of short life. Phil. Mag. **22**, 629—638, 1911.

J. W. Nicholson, A possible relation between uranium and actinium. Nat. **87**, 515, 1911.

E. Ramstedt, Über die Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten. Rad. **8**, 253—256, 1911.

E. **Regener,** Über die Zerfallskonstante des Poloniums. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1027—1033, 1911.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. **Bamberger** u. K. **Krüse,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. III. Wien. Ber. **120**, 989—1005, 1911.

H. **Carter,** The radioactive properties of high temperature flames. Phil. Mag. **22**, 805—816, 1911.

Chaspoul et J. **de Beaujeu,** Recherches sur la radioactivité des eaux de Vals-les-Bains. C. R. **153**, 944—946, 1911.

J. **Danne** et V. **Crémieu,** Sur la quantité d'émanation du radium dégagée par l'une des sources de Colombières-sur-Orb (Hérault). C. R. **153**, 870—871, 1911.

E. **Ebler** u. M. **Fellner,** Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 233—301, 1911.

G. v. **Hevesy,** Über den Nachweis der Aktiniumemanation in aktiniumhaltigen Mineralien. Phys. Zeitschr. **12**, 1213—1214, 1911.

J. **Joly** and L. B. **Smyth,** On the amount of radium emanation in the soil and its escape into the atmosphere. Proc. Dublin Soc. **13**, 148—161, 1911.

S. **Kinoshita,** S. **Nishikawa** and S. **Ono,** On the amount of the radioactive products present in the atmosphere. Phil. Mag. **22**, 821 bis 840, 1911.

W. **Kolhörster,** Beiträge zur Kenntnis der radioaktiven Eigenschaften des Karlsbader Sprudels. 53 S. Diss. Halle 1911.

J. C. **Mc Lennan** and E. N. **Macallum,** The intensity of the earth's penetrating radiation at different altitudes and a secondary radiation excited by it. Phil. Mag. **22**, 639—646, 1911.

W. **Marckwald** u. A. S. **Russell,** Über den Radiumgehalt von Uranerzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 457—470, 1911.

A. **Remelé,** Neue Beobachtungen über dunkle Strahlungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 771—777, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 969—972, 1911.

J. **Satterly,** On the radium-content of various fresh and sea waters and some other substances. Proc. Cambr. Soc. **16**, 360—364, 1911.

J. **Satterly,** A study of the radium emanation contained in the air of various soils. Proc. Cambr. Soc. **16**, 336—355, 1911.

J. **Satterly,** The radioactivity of marsh gas. Proc. Cambr. Soc. **16**, 356 bis 359, 1911.

W. **Starke,** Die Radioaktivität einiger Brunnen in der Umgegend von Halle. 53 S. Diss. Halle 1911.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

9. Band. Jahr 1912. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Über Wanderung und Diffusion der *RaA*-Atome.

Von **Gerhard Eckmann**[1]).

Mit 7 Figuren.

Einleitung. — I. Teil: Aktivierung im elektrischen Feld. § 1. Die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung. § 2. Die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung in verschiedenen Gasen. § 3. Der Einfluß der Trägerkonzentration auf die Wanderung der radioaktiven Atome. — II. Teil: Aktivierung durch Diffusion. § 1. Indirekte Bestimmung der im Emanationsraum schwebenden *RaA*-Atome. § 2. Direkte Bestimmung der im Emanationsraum schwebenden *RaA*-Atome. § 3. Untersuchung der in der Emanationsatmosphäre gebildeten radioaktiven Aggregate. — III. Teil: Theorie der Gesamterscheinung unter Benutzung der gewonnenen Resultate. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Aus dem Atom der Radiumemanation entsteht durch Emission eines α-Teilchens das feste *RaA*. Durch den Rückstoß[2]) erhält dieses eine Geschwindigkeit von etwa 300 km/sec^{-1} [3]), die in Luft bei gewöhnlichem Druck augenblicklich auf molekulare Geschwindigkeit reduziert wird. Unter gewöhnlichen Umständen diffundieren die *RaA*-Atome an die Gefäßwände und bilden auf ihnen die induzierte Aktivität. Wirkt jedoch ein elektrisches Feld im Emanationsbehälter, so beschränkt sich die Aktivierung fast nur auf die Kathode[4]). Die *RaA*-Atome sind also größtenteils positiv geladen. Da das Emanationsatom mit dem α-Teilchen positive Elektrizität verliert, würde man zunächst vermuten, daß die

1) Aus dem Radiologischen Institut zu Heidelberg. Direktor: Geh. Rat Lenard.

2) Hahn, Phys. Ztschr. **10**, 81, 1909.

3) Hahn, Dieses Jahrb. **7**, 297, 1910.

4) Wie zuerst in einem Falle von den Herren Elster und Geitel festgestellt.

RaA-Atome negativ geladen seien. Das ist nicht der Fall; denn das Emanationsatom emittiert außer dem α-Strahl negative Elektronen mit geringer Geschwindigkeit[1]), die sogenannten δ-Strahlen.

Die *RaA*-Atome verhalten sich im elektrischen Feld wie positive Gasträger. Wanderungsgeschwindigkeit und Rekombinationsvermögen sind bei beiden von gleicher Größenordnung. Herr Schmidt[2]) bestimmte dies durch Aufnahme des Sättigungsstromes eines zylindrischen Emanationsbehälters und Messung der Menge des aktiven Niederschlages auf der zentralen Elektrode in ihrer Abhängigkeit von der Elektrodenspannung. Herr Rutherford[3]) bestimmte die Beweglichkeit des *RaA*-Atoms direkt durch Anwendung eines Wechselfeldes und fand sie in naher Übereinstimmung mit der der positiven Luftträger. Herr Franck[4]) untersuchte nach derselben Methode die Wanderungsgeschwindigkeit in Stickstoff und Wasserstoff und bestätigte auch hier die Analogie zwischen dem positiven radioaktiven Atom und den betreffenden positiven Gasträgern.

Aus seinen Beobachtungen über die Beweglichkeit positiver Gasträger in Gasgemischen schließt Herr Wellisch[5]), daß in einem leitenden Gase fortwährend Umladungen stattfinden. Nach seiner Auffassung sind die radioaktiven Atome ungeladen, außer wenn sie sich mit einem Gasträger assoziieren. Solange dieses stattfindet, wandert das Atom im elektrischen Feld. Wegen fast ausschließlicher Konzentration auf der Kathode müßten dann die radioaktiven Atome eine besondere Affinität zu den positiven Gasträgern besitzen. Herr A. Becker hat indessen darauf hingewiesen, daß Herrn Wellischs Schlüsse von der von ihm benutzten Formel für die Wanderungsgeschwindigkeiten abhängig sind, und daß Gleichheit der Beweglichkeit von radioaktiven Atomen und gewöhnlichen Gasträgern und auch das Verschwinden der von Herrn Wellisch geschlossenen Abnormitäten sich ergibt, wenn man die Wanderungsgeschwindigkeiten nach der von Herrn Lenard gegebenen Formel berechnet[6]). Der Auffassung von Herrn Wellisch treten im besonderen auch Herr Franck und Frl. Meitner[7]) entgegen. Sie be-

1) Ewers, Phys. Ztschr. **7**, 148, 1906.

2) Schmidt, Phys. Ztschr. **9**, 184, 1908.

3) Rutherford, Phil. Mag. **5**, 95, 1903.

4) Franck, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **11**, 397, 1909.

5) Wellisch, Proc. Roy. Soc. **82**, 500, 1909.

6) A. Becker, Ann. d. Phys. **36**, 218, 1911. Vgl. auch die neuere Arbeit über Wanderungsgeschwindigkeit von A. Altberg, Ann. d. Phys. **37**, 849, 1912.

7) Franck u. L. Meitner, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **13**, 67, 1911.

stimmen die Beweglichkeit von *ThD* in Luft und Wasserstoff dadurch, daß sie die radioaktiven Atome gegen einen Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit im elektrischen Feld wandern lassen. Nach ihren Beobachtungen bewegen sich die radioaktiven Atome wie normale Träger und behalten dauernd ihre Ladung bis zur endgültigen Neutralisation.

Die Diffusion der *RaA*-Atome wurde von Herrn Debierne[1]) untersucht. Er erhielt einen Diffusionskoeffizienten, der nur $^1/_{140}$ von dem der Radiumemanation beträgt. Herr Debierne vermutet den Grund dieses kleinen Wertes in der Bildung von *RaA*-Aggregaten. Das *RaA* ist ein fester Körper. Die einzelnen Atome, die in der Emanationsatmosphäre schweben, werden sich also zu Aggregaten zusammenschließen können. Die Größe solcher Aggregate wäre von der Konzentration der *RaA*-Atome, also auch der Emanation, abhängig. In der Tat findet Herr Debierne den Diffusionskoeffizienten um so kleiner, je größer die Konzentration der Emanation ist.

Die zur Erklärung des kleinen Diffusionskoeffizienten gebrauchte Vorstellung der *RaA*-Aggregatbildung, dient auch zur Deutung der Beobachtungen von Frau Curie[2]), nach denen sich die *RaA*-Atome wie schwere Teilchen verhalten und auf den Boden des Emanationsbehälters sinken. Auch hier wächst die Intensität des Phänomens mit der Emanationskonzentration. Hiermit verwandt sind ferner gewisse Erscheinungen in einer Emanationsatmosphäre, die von Miss Brooks[3]) mit Thoriumemanation beobachtet wurden. Befindet sich ein Emanationsraum längere Zeit in Ruhe, so wird nach der Vorstellung von Miss Brooks der Staub der Luft radioaktiv. Die aktivierten Staubpartikelchen wandern im elektrischen Feld und geben Veranlassung zu anomaler Elektrodenaktivität, die angenähert gleich stark an Anode und Kathode auftritt.

In kurzer Zusammenfassung ergeben sich die folgenden wesentlichen Züge der bisherigen Kenntnis über die *RaA*-Atome:

1. Die *RaA*-Atome sind überwiegend positiv geladen und wandern im elektrischen Feld wie positive Gasträger.

2. Der Einfluß der Gasträger auf die *RaA*-Atome ist nicht klargestellt. Es stehen sich die Auffassungen von Herrn Wellisch und Herrn Franck gegenüber.

3. Ein Diffusionskoeffizient für *RaA* von der Größenordnung desjenigen der Radiumemanation ist nicht beobachtet. Der von Herrn

1) Debierne, Le Radium 1909, 97.
2) Frau Curie, Le Radium 1907, 381.
3) Miss Brooks, Phil. Mag. 1904, 373.

Debierne bestimmte ist wesentlich kleiner und abhängig von der Emanationskonzentration.

4. Die mehrere Erscheinungen bedingenden *RaA*-Aggregate verhalten sich wie schwere Teilchen, wandern im elektrischen Feld in gleichem Betrage an Anode und Kathode und verursachen den kleinen Wert des Diffusionskoeffizienten.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des *RaA*-Atoms in der Emanationsatmosphäre eines zylindrischen Gefäßes untersucht. Es wird zunächst die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung für ein größeres Intervall (+ 1000 bis — 1000 Volt) als das von Herrn Schmidt untersuchte unter besonderer Berücksichtigung des Verlaufes der sich ergebenden Spannungskurve bestimmt. Ebenso wird die Spannungskurve in verschiedenen Gasen aufgenommen. Der Einfluß der Gasträger auf die Wanderung der *RaA*-Atome wird klargestellt und eine Entscheidung zwischen den Auffassungen von Herrn Franck und Herrn Wellisch getroffen. Der Verlauf der Spannungskurve für negative Potentiale wird auf Grund der gewonnenen Anschauung angenähert theoretisch bestätigt. Der Betrag negativ geladener *RaA*-Atome wird bestimmt. Es wird die absolute Zahl der in einer Emanationsatmosphäre schwebenden *RaA* und *RaB*-Atome ermittelt und in einer reinen Emanationsatmosphäre bei Vermeidung der Aggregatbildung ein Diffusionskoeffizient für *RaA* von der Größenordnung desjenigen der Radiumemanation nachgewiesen. Wegen der Wichtigkeit, die die Aggregatbildung bei den Vorgängen in der Emanationsatmosphäre besitzt, werden einige Beobachtungen über die Wanderung der radioaktiven Aggregate gemacht und eine Erklärung der Aggregatbildung und des Mechanismus ihrer Wanderung gegeben.

Zu dem größten Teil der Versuche dienten aus Kreuznacher Quellensintern hergestellte Radium-Bariumchloridpräparate, die die städtische Salinenverwaltung von Kreuznach dem Radiologischen Institut geschenkt hatte.

I. Teil. Aktivierung im elektrischen Feld.

§ 1. Die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung.

Aktivierungsgefäß. Zur Aktivierung benutzte ich im wesentlichen die Anordnung von Herrn Schmidt, ein zylindrisches Messinggefäß von 16 cm Höhe und 8 cm Durchmesser mit einem seitlich angeschlossenen Fläschchen mit schwacher Radium-Bariumchloridlösung. Ein 10,5 cm langer und 0,2 cm dicker Messingdraht dient als Elektrode.

Ein kurzer Messingstab, der durch ein an seinem Ende angelötetes geschlitztes Messingröhrchen die Elektrode trägt, sitzt isoliert in einem durchbohrten Hartgummistopfen, so daß die Elektrode axial in den Aktivierungszylinder eingeführt werden kann. Das freie Ende der Elektrode trägt ein kurzes Stück geschlitzten Messingrohres, so daß die Elektrode an beiden Enden je 1 cm inaktiv bleibt, was zum Transport der Elektrode in den Meßkondensator erwünscht ist.

Radiumpräparat. Als Emanationsquelle diente ein Kreuznacher Präparat. Es wurde vom Verfasser selbst ein solches auf der Saline Theodorshall bei Kreuznach nach dem dort ausgebildeten Verfahren hergestellt. Das Präparat enthält neben Radium auch noch Thorium und Aktinium. Doch sind ihre Emanationen von so kurzer Lebensdauer, daß sie den Aktivierungszylinder nicht durch Diffusion erreichen.

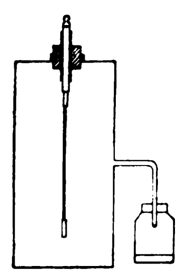


Fig. 1. Aktivierungszylinder.

Die genaue Zusammensetzung der Kreuznacher Präparate ist von anderer Seite im Radiologischen Institut untersucht worden.

Aktivierung. Die in der Radiumchloridlösung entstehende Emanation diffundiert in den Messingzylinder. Einige Tage nach Anfang der Emanationsbeschickung genügen, um eine hinreichend gleichmäßige Emanationsatmosphäre herzustellen. Die Aktivierungen werden im allgemeinen unmittelbar hintereinander bei einer Aktivierungszeit von 10 Minuten vorgenommen. Da die Enden der Elektroden inaktiv bleiben, ist ein bequemes Anfassen der Elektroden, Herausziehen aus dem Messingrohr und Einsetzen in den Meßkondensator möglich. Beim Ein- und Ausführen der Elektroden ist es natürlich nicht zu vermeiden, daß das Aktivierungsgefäß einige Sekunden offen steht.

Aktivitätsmessung. Die Aktivität eines 10 Minuten lang in Radiumemanation aktivierten Drahtes ist nach 20 Minuten auf etwa 14 Proz. ihrer Maximalintensität abgeklungen und behält während der

nächsten 20 Minuten einen praktisch konstanten Wert, wenn man sie durch die Intensität der α-Strahlung mißt. Aus diesem Grunde wird die Aktivität der aktivierten Messingelektrode etwa 25 Minuten nach Aktivierungsschluß gemessen und als Vergleichsmaß der unter verschiedenen Bedingungen aktivierten Elektroden benutzt. Die Messung selbst geschah nach der gewöhnlichen elektrischen Methode, indem der Sättigungsstrom in einem Kondensator, dessen Elektrode der aktivierte Messingdraht bildete, mittels eines Binantelektrometers bestimmt wurde.

Genauigkeit und Fehlerquellen. Die Genauigkeit der Resultate beträgt etwa 5 Proz. Innerhalb derselben Versuchsreihe treten im allgemeinen geringere, innerhalb verschiedener Beobachtungsreihen auch zuweilen größere Abweichungen auf. Als Hauptursache der unregelmäßigen Resultate sind die durch äußere Temperatureinflüsse im Aktivierungsgefäß hervorgerufenen Strömungen anzusehen. Um sie möglichst zu beseitigen, wurde der Aktivierungszylinder in Watte eingepackt. Eine wesentliche Fehlerquelle können die radioaktiven Aggregate bilden. Sie müssen vor der eigentlichen Aktivierung durch ein genügend lange wirkendes starkes Feld beseitigt werden (siehe II. Teil, § 3). Wesentlich ist natürlich auch die Konstanz der Emanationskonzentration. Der Verlust an Emanation durch das Hinein- und Herausbringen der Elektrode ist sehr gering. Er kommt nur bei sehr langen Versuchsreihen in Betracht und wurde durch Bestimmung von Normalwerten berücksichtigt.

Versuchsresultate. Es wurde die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung für das Intervall + 1000 bis — 1000 Volt bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten und zwar als Mittelwerte von 6—8 Beobachtungen.

Tabelle 1.

Spannung	Aktivität	Spannung	Aktivität
0 Volt	15	0 Volt	15
+ 50 „	11	— 50 „	60
+ 100 „	9	— 100 „	74
+ 200 „	5	— 200 „	85
+ 400 „	4	— 400 „	94
+ 600 „	3,5	— 600 „	97
+ 800 „	3,2	— 800 „	99
+ 1000 „	3,0	— 1000 „	100

Der durch Interpolation gewonnene Verlauf der Spannungskurve von + 50 bis — 50 Volt wurde durch besondere Beobachtungen bestätigt.

Ich möchte zwei Beziehungen hervorheben, die sich späterhin von Wichtigkeit erweisen werden. 1. Die kleinste Anodenaktivität beträgt 3 Proz. (ich bezeichne hier wie bei den meisten folgenden quantitativen Beziehungen die Aktivität der bei — 1000 Volt aktivierten Elektrode mit 100 Proz., indem ich noch annehme, daß bei dieser Spannung praktisch sämtliche positiv geladenen, während der Aktivierungszeit entstehenden *RaA*-Atome an die Elektrode transportiert werden). Diese 3 Proz. stellen zunächst eine obere Grenze eventuell negativ geladener

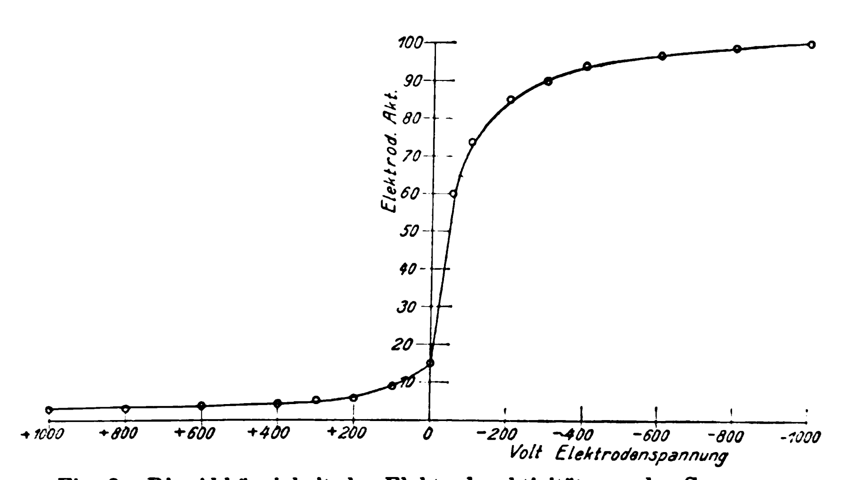


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung.

RaA-Atome dar. Es wird im II. Teil zu untersuchen sein, ein wie großer Bruchteil hiervon aus diffundierten neutralen *RaA*-Atomen besteht, die bereits zu Beginn der Aktivierung im Emanationsraum schwebten, also nicht während der Aktivierungszeit neu entstanden sind. 2. Die Aktivität der neutralen Elektrode beträgt 15 Proz. Nehmen wir an, daß die im Emanationsraum schwebenden *RaA*-Atome sich im Gleichgewichtszustand befinden, so werden pro Zeiteinheit so viel *RaA*-Atome an die Wände diffundieren, als durch Zerfall neu aus der Emanation entstehen. In 10 Minuten entstehen 100 Proz. bei Vernachlässigung der Anodenaktivität. Davon diffundieren demnach 15 Proz. an die Elektrode und 85 Proz. an die Gefäßwände. Dieses Ergebnis wird im II. Teil verwandt.

§ 2. Die Abhängigkeit der Elektrodenaktivität von der Spannung in verschiedenen Gasen.

Aktivierungsgefäß. Es wird der Messingzylinder der vorigen Anordnung benutzt. Im Stopfen des Präparatfläschchens und im Aktivierungsgefäß wird je eine Zuführung (a) angebracht, die dazu dient, den Emanationsraum mit verschiedenen Gasen zu füllen. Um zu vermeiden, daß beim Ein- und Ausführen der Elektrode eine Verunreinigung

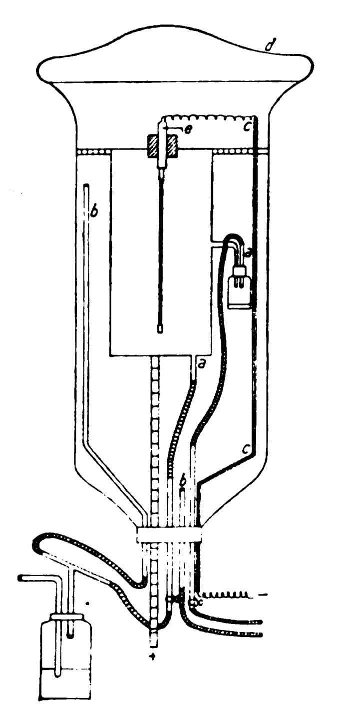


Fig. 3. Aktivierungsgefäß für verschiedene Gase.

des Gases im Aktivierungsgefäß mit Luft eintritt, wird das ganze Aktivierungsgefäß in eine Glasglocke gebracht und diese mit demselben Gase gefüllt, das sich im Emanationsraum zur Untersuchung befindet. Zum Füllen der Glasglocke mit dem betreffenden Gase dienen ebenfalls eine Zu- und Ableitung (b), die mit denen des Aktivierungszylinders und der elektrischen Leitung zusammen durch einen das eine Ende der Glasglocke verschließenden Stopfen dicht hindurchgeführt werden. Über das andere, weite offene Ende wird eine Gummikappe gespannt, die

vermöge ihrer eigenen Spannung den Rand der Glocke stramm und dicht umschließt. Die Gummikappe ist genügend beutelig, um sie etwa 10 cm in die Glocke hinein und aus ihr herausbewegen zu können. Auf diese Art können alle Manipulationen, das Hinein- und Herausführen der Elektrode und das Verschließen der Elektrodenöffnung durch einen Stopfen, durch die Gummikappe hindurch, das Gummi also zwischen den Fingern und Gegenstand, von außen her bewerkstelligt werden.

Aktivierung. Die Füllung des Aktivierungsgefäßes und des umhüllenden Glasglockenraumes geschieht dadurch, daß man einige Stunden lang einen starken Strom des zu untersuchenden Gases durch beide Räume hindurchfließen läßt. Darauf wird die Zuleitung zum Aktivierungsgefäß abgeschlossen, damit sich dieses mit Emanation füllen kann. Während der hierzu nötigen Zeit von einigen Tagen, streicht durch den Glasglockenraum beständig ein langsamer Gasstrom, um geringe Undichtigkeiten des Apparates unschädlich zu machen. Jede Aktivierung wird nun derartig durchgeführt, daß man zunächst den Messingdraht in die Glocke bringt und ihn am Elektrodenhalter befestigt. Dieser trägt oben einen kleinen Haken (*e*), um die Elektrode zunächst außerhalb des Aktivierungszylinders aufhängen zu können. Die hierbei in den Glasglockenraum gelangte Luft wird nach Schließen der Glocke mit der Gummikappe durch einen starken, 10 Minuten fließenden Gasstrom vertrieben. Hierauf wird die Aktivierung durch die Gummikappe hindurch wie vordem ausgeführt.

Versuchsresultate. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Aktivität der ohne Spannung aktivierten Elektrode ist willkürlich = 10 gesetzt. Die Resultate sind Mittelwerte von 2 Beobachtungen.

Tabelle 2.

Spannung	CO_2	Luft (feucht)	Luft (trocken)	$^1/_2 H + ^1/_2$ Luft	H
0 Volt	10	10	10	10	10
— 30 „	23	33	45	61	74
— 60 „	34	52	61	75	85
— 90 „	42	61	69	77	87
— 120 „	50	65	71	78	89
— 150 „	56	69	72	79	91
— 200 „	59	71	74	81	91

Man erkennt, daß die Zunahme der Aktivität mit der Spannung um so stärker, d. h. das elektrische Feld relativ um so wirksamer ist,

je dünner das Gas ist. So werden in Wasserstoff bereits bei — 150 Volt praktisch alle positiven *RaA*-Atome an die Elektrode transportiert, was nach Tabelle 1 in Luft erst eine Elektrodenspannung von — 1000 Volt

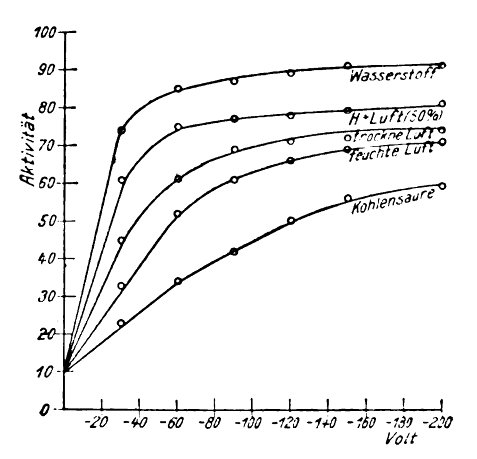


Fig. 4. Spannungskurven in verschiedenen Gasen.

erreicht. Ich werde diese Beobachtungen im III. Teil zur Theorie der Wanderung des *RaA*-Atoms benutzen.

§ 3. Der Einfluß der Trägerkonzentration auf die Wanderung der radioaktiven Atome.

Variation der Emanationskonzentration. Es werden Spannungskurven für verschiedene Emanationskonzentrationen aufgenommen. Sie verhalten sich der Reihe nach wie 31 : 20 : 15 : 9, wie durch Bestimmung der Verhältniszahlen der betreffenden 0 Volt Elektrodenaktivitäten folgt.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate derart, daß die Aktivität der ohne Spannung aktivierten Elektroden willkürlich = 10 gesetzt ist. Die Resultate sind als Mittelwerte von je zwei beobachteten Zahlen angegeben.

Man erkennt, daß die Zunahme der Aktivität mit der Spannung um so stärker, d. h. das elektrische Feld relativ um so wirksamer ist, je geringer die Emanationskonzentration ist. Nun ist aber der Emanationskonzentration auch die Trägerkonzentration proportional. Ich möchte die Beobachtungen in dem Sinne deuten, daß die Trägerkonzentration die Wanderung der *RaA*-Atome beeinflußt und zwar

Tabelle 3.

Elektroden-spannung	I (31)	II (20)	III (15)	IV (9)
0 Volt	10	10	10	10
— 20 „	26	27	29	32
— 40 „	36	37	40	43
— 60 „	42	42	47	55
— 80 „	46	46	49	57
— 100 „	48	50	53	59

derart, daß das elektrische Feld um so wirksamer ist, je geringer die Trägerkonzentration ist, d. h. daß die positiven *RaA*-Atome ihre Ladung um so länger festhalten, je weniger negative Träger zur Rekombination vorhanden sind. Daß diese Auffassung die richtige ist, bestätigen die folgenden Untersuchungen.

Änderung der Trägerkonzentration bei konstanter Emanationsmenge. Die Trägerkonzentration wird bei gleicher Emanationsmenge durch Bestrahlung der Emanationsatmosphäre mit Radiumbromid vergrößert und zwar um etwa 60 Proz., wie durch Aufnahme des Sättigungsstromes im Aktivierungsgefäß bestimmt wurde. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Trägervermehrung.

Tabelle 4.

Elektroden-potential	Aktivierungsabnahme bei Bestrahlung
— 10 Volt	8 Proz. vom normalen Wert
— 25 „	13 „ „ „ „
— 50 „	10 „ „ „ „
— 100 „	5 „ „ „ „
— 200 „	1 „ „ „ „

Man ersieht aus den Beobachtungen wieder, daß das positive *RaA*-Atom seine Ladung um so länger besitzt, je geringer die Trägerkonzentration ist. Die verschieden große Aktivitätsabnahme bei verschiedenen Spannungen ist leicht zu erklären. Offenbar wird die veränderte Trägerkonzentration um so mehr von Einfluß sein, je größer die Wechselwirkung der *RaA*-Atome mit den Gasträgern überhaupt ist, also bei kleinen Potentialen und damit verbundener geringer Wanderungsgeschwindigkeit, wo ein beträchtlicher Bruchteil der *RaA*-Atome infolge von Neutralisation die Elektrode nicht erreicht. Die verhältnismäßig kleinere Abnahme der Aktivität bei — 10 Volt kommt daher, daß sie

auf die ganze Elektrodenaktivität bezogen ist. Diese setzt sich ja nur zum Teil aus der durch das Feld transportierten Aktivität zusammen. Der andere Teil, der die Elektrode durch Diffusion erreicht, ist aber um so größer, je kleiner das Feld ist. Dasselbe Ergebnis, die Abnahme der Elektrodenaktivität mit zunehmender Trägerkonzentration wird auch auf folgende einfache Weise erhalten. Man variiert die Trägerkonzentration durch Änderung des radioaktiven Niederschlages auf der Innenwand des Aktivierungsgefäßes. Das kann man sehr einfach dadurch erreichen, daß man eine längere Zeit hindurch die entstehenden *RaA*-Atome durch eine auf —1000 Volt geladene Elektrode abfängt. Der Niederschlag auf den Wänden zerfällt in dieser Zeit und die Trägerkonzentration wird dadurch vermindert.

Ich werde das Ergebnis dieser Untersuchungen über den Einfluß der Träger als ein wesentliches Resultat im III. Teil benutzen.

II. Teil. Aktivierung durch Diffusion.

§ 1. Indirekte Bestimmung der im Emanationsraum schwebenden *RaA*-Atome.

Prinzip der Untersuchung. Eine Emanationsatmosphäre befindet sich in bezug auf die in ihr schwebenden *RaA*-Atome im Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit so viel *RaA*-Atome durch Diffusion an die Wände und die Elektrode aus dem Emanationsraum verschwinden, als durch Zerfall aus der Emanation neu entstehen. Wir nehmen zunächst an, daß die schwebenden radioaktiven Atome aus *RaA* bestehen. Wieweit dies zutrifft, wird später zu berechnen sein. In diesem Gleichgewichtszustand schwebt also ein bestimmter Betrag von *RaA*-Atomen nach Maßgabe des Diffusionskoeffizienten für *RaA* im Emanationsraum. Die Aktivität einer —1000 Volt-Elektrode setzt sich demgemäß aus zwei Teilen zusammen, einmal aus den während der Aktivierungszeit neu entstandenen, durch das Feld transportierten *RaA*-Atomen, dann aber auch aus diffundierten, die bereits zu Beginn der Aktivierung im Raum schwebten, vordem entstanden und meistens neutralisiert sind. In einem starken Felde, welches alle neu entstehenden Teilchen an Elektrode oder Wand transportiert, wird sich der Betrag der schwebenden Teilchen schnell erschöpfen. Von diesem Augenblick an, wo alle schwebenden Atome an Elektrode und Wand diffundiert sind, wird nun die Aktivität entsprechend der gleichmäßigen Erzeugung von neuen *RaA*-Atomen linear mit der Aktivierungszeit zunehmen. Der Betrag der zu Beginn der Aktivierung schwebenden *RaA*-Atome wird also

einfach dadurch zu ermitteln sein, daß man die Abhängigkeit der Aktivität von der Aktivierungszeit untersucht. Wesentlich ist natürlich für diese Untersuchung, daß zu Beginn jeder Aktivierung der Gleichgewichtszustand der schwebenden *RaA*-Atome auch erreicht ist.

Versuchsergebnisse. Um den Betrag der diffundierten Atome gegenüber den durch das Feld transportierten hervortreten zu lassen, wird die Abhängigkeit der + 1000 Volt Aktivität von der Aktivierungszeit untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die erste Versuchsreihe ist derart ausgeführt, daß sich zwischen jeder Aktivierung eine Ruhezeit von etwa 30 Sek. befindet. Das ist diejenige Zeit, die erforderlich ist, um die Elektroden auszuwechseln. Zwischen den Aktivierungen der 2. Beobachtungsreihe liegen Pausen von je 5 Minuten.

Tabelle 5.

Aktivierungszeit	Aktivität I	Aktivität II
2 Minuten	4,8	6,5
5 „	8,4	10,6
10 „	13,4	15,0
15 „	20,3	21,1
20 „	24,8	26,0

Einen guten Überblick über die gewonnenen Beziehungen gewährt die graphische Darstellung. Man erkennt zunächst, daß die Aktivität nicht von vornherein linear mit der Zeit zunimmt. Sie steigt zunächst relativ stark an infolge der diffundierten *RaA*-Atome. Der Betrag der schwebenden Atome ist nach etwa 2 Minuten erschöpft. Es erfolgt nun der lineare Anstieg. Aus den Differenzen beider Beobachtungsreihen erkennt man, daß 30 Sek. Ruhezeit nach Wirken des starken Feldes nicht ausreichen, um den Gleichgewichtszustand der schwebenden *RaA*-Atome wieder herzustellen. Betrachten wir die Aktivität für 10 Minuten Aktivierungszeit, so gewinnen wir folgende quantitativen Beziehungen: Die Aktivität einer bei + 1000 Volt 10 Minuten lang aktivierten Elektrode besteht zu 25 Proz. aus diffundierten und zu 75 Proz. aus negativen durch das Feld transportierten *RaA*-Atomen, die während der Aktivierungszeit entstehen. Nun beträgt nach den Ergebnissen des I. Teiles, § 1 die + 1000 Volt Elektrodenaktivität etwa 3 Proz. der überhaupt in dieser Zeit entstehenden *RaA*-Atome. Es wandern demnach rund 2 Proz. der in 10 Minuten entstehenden *RaA*-Atome an die Anode. Weiter wissen wir aus denselben Untersuchungen, daß etwa 15 Proz. der schwebenden Teilchen an die Elektrode

diffundieren. Dieser Bruchteil ist aber, wie aus der graphischen Darstellung von Tabelle 5 zu ersehen, 3 Proz. · $^1/_4 = {^3/_4}$ Proz. der während 10 Minuten entstehenden *RaA*-Atome. Also schweben im Emanationsraum $^3/_4$ Proz. · $\frac{100}{15} = 5$ Proz. *RaA*-Atome, d. h. so viel, als in 0,5 Minuten neu entstehen. Diese Beziehung ermöglicht es, den Diffusionskoeffizienten für *RaA* zu berechnen. Die Rechnung wird im III. Teil durchgeführt. Dasselbe Verhältnis der im Gleichgewicht schwebenden *RaA*-Atome zu den entstehenden wird im folgenden Paragraphen auf einem direkteren Wege bestimmt.

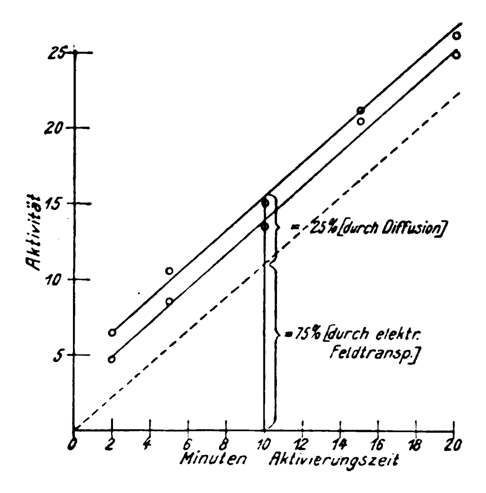


Fig. 5. Die Abhängigkeit der +1000 Volt-Elektrodenaktivität von der Aktivierungszeit.

§ 2. Direkte Bestimmung der im Emanationsraum schwebenden *RaA*-Atome.

Prinzip der Methode. Die schwebenden *RaA*-Atome werden direkt durch ein engmaschiges Netz herausgefischt. Es wird die Abhängigkeit der vom Netz angenommenen Aktivität von der Zeit, während welcher das Netz im Emanationsraum hin- und hergeführt wird, untersucht und wie im § 1 aus der graphischen Darstellung durch Interpolation die gesuchte Beziehung zwischen den schwebenden und neu entstehenden *RaA*-Atomen gewonnen.

Versuchsanordnung. Als Emanationsraum dient ein Messingzylinder von denselben Dimensionen wie der früher benutzte. Das

Präparatfläschchen (*a*) ist in der Mitte der einen Bodenfläche angeschlossen. Auf das andere offene Ende des Messingzylinders ist, mit dem Zylinderrand abschließend und einer dem Zylinderdurchmesser entsprechenden Öffnung versehen, eine rechteckige Metallplatte (*b*) aufgelötet. Diese besitzt an drei Seiten einen erhöhten Rand, auf welchen eine ebensolche Metallplatte (*c*) aufgeschraubt wird. Diese drei Seiten sind dicht gekittet. In den schmalen Zwischenraum beider Platten wird eine entsprechende Metallplatte (*d*) geschoben. Sie paßt eng hinein, ist gefettet und bildet so einen genügend dichten Schiebeverschluß. Das Loch der äußeren Platte trägt einen etwa 1 cm hohen Rand (*e*). Dieser Rand,

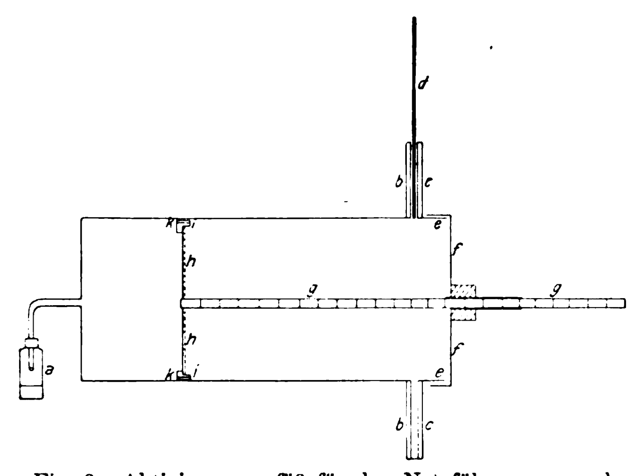


Fig. 6. Aktivierungsgefäß für den Netzführungsversuch.

beide Plattenöffnungen und Emanationsraum bilden einen graden Zylinderraum von gleicher Weite. Auf den Rand paßt dicht schließend ein kurzes zylindrisches Verschlußstück (*f*). Dieses trägt zentrisch in seiner Bodenfläche ein kurzes, in einem isolierenden Hartgummistopfen sitzendes Messingrohr, in dem ein gut angepaßter und gefetteter Messingstab (*g*) gleitet. An diesem wird das im Emanationsraum hin- und herzuführende Messingnetz (*h*) befestigt. Damit dieses genügend stabil bleibt, liegt es auf einem schmalen Hartgummiring (*i*), dessen innerer Rand etwas eingelassen ist. Er trägt drei schmale Messingspeichen, auf welchen das Netz liegt. Sie ermöglichen es, Ring und Netz am Messingstab zu befestigen. Der Hartgummiring trägt um seinen äußeren Rand noch einen schmalen Messingring (*k*). Er paßt enganliegend in den Aktivierungszylinder und verhindert, daß der Hartgummiring beim Hin-

und Herführen durch Reibung elektrisch wird. Das Messingnetz ist durch den Messingstab aufzuladen. Nach der Gefäßwand ist es durch den Hartgummiring, nach der Innenseite des Verschlußdeckels durch eine auf diese aufgetragene Schicht isolierenden Kittes isoliert. Durch diese Anordnung ist es möglich, das Netz in den Emanationsraum hineinzubringen, die ganze Emanationsatmosphäre wiederholt durch die Maschen hindurchtreten zu lassen, und das aktivierte Netz wieder herauszuholen ohne wesentlichen Emanationsverlust.

Ausführung des Versuches. Der Aktivierungszylinder wird durch den Schiebeverschluß geschlossen und einige Tage sich selbst überlassen, bis sich genügend Emanation in ihm angesammelt hat. Der Netzführungsversuch wird nun folgendermaßen ausgeführt. Der Verschlußdeckel wird abgenommen, das Messingnetz wird auf den Hartgummiring gelegt und mit diesem auf den im Verschlußdeckel gleitenden Messingstab geschraubt. Der Messingstab wird so weit zurückgezogen, bis der Ring mit dem Netz sich ganz im Deckel befindet. So wird der Deckel aufgesetzt. Nun wird der Schiebeverschluß geöffnet und das Netz vermittelst des Stabes eine bestimmte Zeitlang mit bestimmter Geschwindigkeit durch den ganzen Aktivierungszylinder hin- und hergeführt. Nach Beendigung der Aktivierung wird das Netz bis in den Verschlußdeckel zurückgezogen, der Emanationsraum durch den Schiebeverschluß wieder abgeschlossen, das Netz herausgenommen und seine Aktivität wie früher bestimmt. Nun bleibt die Emanationskonzentration aber nicht genügend konstant, um eine ganze Versuchsreihe durchzuführen. Einmal wird durch den Deckelverschluß jedesmal eine bestimmte Menge Emanation herausgelassen. Dann wirken geringe Undichtigkeiten des Apparates in erhöhtem Maße infolge der im Emanationsraum durch das Hin- und Herführen des Netzes verursachten starken Strömungen. Um der starken Abnahme der Emanationskonzentration Rechnung zu tragen, wird vor und nach jedem Netzführungsversuch ein Kontrollversuch derart ausgeführt, daß man ein Netz 10 Minuten lang aktiviert, welches sich am Ende des Gefäßes im Verschlußdeckel in Ruhe befindet und auf —200 Volt gegen den Aktivierungszylinder geladen ist. Das Mittel der Aktivitäten des dem eigentlichen Netzführungsversuch vorhergehenden und folgenden Kontrollversuches gibt ein gutes Maß für die Emanationskonzentration, die bei der Netzführung selber vorhanden ist. Da für die Aktivität nur das relative Maß in Betracht kommt, habe ich der Einfachheit halber die Netzaktivität in Prozenten von diesem Mittelwert angegeben.

Verschiedene Einflüsse. Ehe ich die Beobachtungsresultate

angebe, möchte ich einige Umstände diskutieren, die bei dieser Methode eine Rolle spielen. Das Netz wird die *RaA*-Atome unvollkommen herausfischen. Doch wird das bei den während der Aktivierung neu entstehenden und den vorher schwebenden in gleichem Maße der Fall sein. Das Verhältnis dieser beiden Summanden, welches wir bestimmen wollen, wird also unbeeinflußt bleiben. Ebenso ist dieses Verhältnis unabhängig von der Führungsgeschwindigkeit des Netzes. Weil es aber immerhin von Interesse sein mag, den Einfluß der Führungsgeschwindigkeit zu kennen, habe ich auch darüber eine Beobachtungsreihe angestellt. Schließlich spielt, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt, die Ruhezeit für die Herstellung des Gleichgewichtes der schwebenden *RaA*-Atome eine Rolle. Es werden deshalb Aktivierungen für verschieden lange Ruhezeiten angestellt.

Beobachtungsresultate. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse. Bei der 1. Beobachtungsreihe beträgt die Ruhezeit 30—45 sec,

Tabelle 6.

Aktivierungszeit	Aktiv. I	Mittel	Aktiv. II	Mittel
1/4 Minute	19		27	
	16	17,5	22	24,75
	18		26	
	17		24	
1/2 „	25		29	
	24	24	31	29,75
	23		28	
	24		31	
1 „	28		38	
	37	33,5	43	43
	31		47	
	38		44	
2 Minuten	59		70	
	61	61	71	73
	63		79	
	61		72	
5 „	122		151	
	123	124	152	154
	110		155	
	141		159	
10 „	258		266	
	260	253	291	283
	247		295	
	247		280	
	45″ Ruhezeit		5′ Ruhezeit	

die Zeit, die zum Auswechseln des Netzes notwendig ist; bei der 2. Reihe dagegen 5 Minuten. Die Netzführungsgeschwindigkeit beträgt 12 mal hin und her pro 1 Minute.

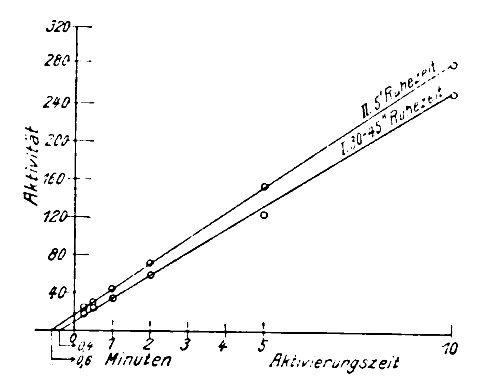


Fig. 7. Netzführungsversuch.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen über den Einfluß der Führungsgeschwindigkeit.

Tabelle 7.

Führungszahl pro Min.	Aktivität
6	22
12	29
18	32
24	$35\frac{1}{3}$
30	$36\frac{1}{3}$
36	$37\frac{2}{3}$
42	$38\frac{2}{3}$
48	39
54	$39\frac{1}{3}$
60	$39\frac{1}{3}$

Das gesuchte Verhältnis der schwebenden zu den neu entstehenden Teilchen gewinnen wir wieder am einfachsten aus der graphischen Darstellung der Tabelle 6. Die Aktivitäten in ihrer Abhängigkeit von der Aktivierungszeit liegen angenähert auf einer Geraden. Bringen wir diese mit der Ordinatenachse zum Schnitt, so erhalten wir den Betrag, der zur Zeit 0, also zu Beginn der Aktivierung, im Emanationsraum schwebenden Teilchen. Verlängern wir die Gerade bis zum Schnitt

mit der negativen Abszissenachse, so können wir unmittelbar die Zeit ablesen, während welcher ebenso viel *RaA*-Atome neu entstehen, als zu Beginn der Aktivierung schweben. Damit haben wir das gesuchte Verhältnis: Bei der 1. Beobachtungsreihe, also nach einer Ruhepause von 30—45 sec, schweben so viel *RaA*-Atome, als in 0,4 Minuten neu entstehen. Nach einer Pause von 5 Minuten befinden sich so viel *RaA*-Atome im Emanationsraum, als in 0,6 Minuten neu entstehen. Diese Zahl stimmt mit der im vorigen Paragraphen gewonnenen (0,5 Minuten) gut überein, besonders wenn man noch berücksichtigt, daß die Zahl der schwebenden *RaA*-Atome bei der 1. Methode notwendig eine etwas kleinere sein muß, weil bei jener Anordnung die Elektrode im Innern des Emanationsraumes den Betrag der schwebenden Teilchen herabsetzt. Aus diesem Grunde werde ich im III. Teil zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten für *RaA* den Wert 0,6 benutzen.

Absolute Zahl der schwebenden *RaA*-Atome. Da es für die späteren Betrachtungen von Wichtigkeit ist, wird auch die absolute Zahl der schwebenden *RaA*-Atome festgestellt. Zu diesem Zwecke braucht nach den eben gewonnenen Beziehungen nur die Emanationskonzentration bestimmt zu werden. Das geschieht in einfacher Weise zunächst durch Rechnung aus der induzierten Aktivität eines mit hohem negativen Potential aktivierten Messingdrahtes und ferner durch eine direkte Messung der Emanation mit dem Emanometer von Herrn Becker[1]). Beide Methoden ergeben angenähert dasselbe Resultat:

In 1 cm^3 sind rund $2 \cdot 10^7$ Emanationsatome,
„ 1 „ entstehen demnach pro sec 40 *RaA*-Atome,
„ 1 „ schweben im Gleichgewichtszustand rund 1400 *RaA*-Atome.

§ 3. Untersuchung der in der Emanationsatmosphäre gebildeten radioaktiven Aggregate.

Gleichgewicht der schwebenden Atome. Es wurde schon erwähnt, daß ein elektrisches Feld den Gleichgewichtszustand der schwebenden *RaA*-Atome stört. Aus diesem Grunde zeigt sich der Einfluß der Ruhezeit. Bei den Beobachtungen der §§ 1 und 2 habe ich angenommen, daß der Gleichgewichtszustand nach 5 Minuten Ruhepause eingetreten sei. Der Betrag der schwebenden *RaA*-Atome ist nach einer Ruhepause von 30—40 sec bereits = 4 Proz., nach 2 Minuten = $5^1/_2$ Proz. (durch eine besondere Beobachtung bestimmt), nach

1) Becker, Zeitschr. f. Instrumentenk. **30**, 293, 1910.

5 Minuten 6 Proz. Hieraus würde man schließen, daß nach 5 Minuten praktisch der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Ich werde im III. Teil zeigen, daß für diesen Zustand ein Diffusionskoeffizient für das *RaA*-Atom von annähernd gleicher Größe desjenigen der Radiumemanation gilt. Ein endgültiger Gleichgewichtszustand der schwebenden Atome ist hiermit aber noch nicht erreicht. Es setzt nunmehr eine sekundäre Erscheinung ein, nämlich die in der Einleitung erwähnte, von Mme. Curie, Herrn Debierne und Miss Brooks beobachtete Aggregatbildung. Mit der langsamen Zusammenhäufung der radioaktiven Atome ist natürlich eine Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten verbunden. Die Aggregate, die verhältnismäßig länger in der Luft schweben, als die *RaA*-Atome in dem Zustand der Emanationsatmosphäre bei den Beobachtungen der §§ 1 und 2, bestehen nicht aus reinem *RaA*. Sie enthalten auch die folgenden Zerfallsprodukte. Miss Brooks beobachtete, daß die Aktivität der Aggregate sich so zusammensetzt, wie die eines längere Zeit in Emanation aktivierten Körpers. Die Expositionszeit entspricht geradezu der Ruhezeit des Emanationsgefäßes, also dem Alter der Aggregate. Die Aggregate wandern im elektrischen Feld und zwar in annähernd gleichem Betrage an die Anode und die Kathode. Ich habe die durch sie verursachte anomale Elektrodenaktivität in folgendem untersucht.

Aggregate in Radiumemanation. Es wird das Aktivierungsgefäß in seiner ursprünglichen Form benutzt. Die Elektrodenspannung beträgt + 1000 bzw. — 1000 Volt. Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen. Es ist direkt die anomale Aktivität der Elektroden angegeben und zwar wieder in Prozenten der — 1000 Volt Aktivität, indem von der gemessenen Aktivität gleich der Betrag der normalen abgezogen ist. Aktivierungszeit = 10 Minuten. Die Resultate sind Mittelwerte von je 4 Beobachtungen.

Tabelle 8.

Ruhezeit	Anodenakt. Proz.	Kathodenakt. Proz.	Summe Proz.
10 Minuten	1/4	2	2 1/4
20 „	2	4	6
30 „	4	5	9
1 Stunde	6	6	12
2,5 Stunden	13	15	28
15 „	63	57	120
40 „	80	90	170

Man erkennt, daß die anomale Aktivität nach größerer Ruhezeit auch für Radiumemanation von beträchtlicher Größe ist. Auffallend ist natürlich die anomale Anodenaktivität, die nach 40 stündiger Ruhepause ihren normalen Wert (3 Proz.) um das 27 fache übertrifft.

Mechanik des Wanderns. Der Transport der Aggregate ist ein anderer als der der *RaA*-Atome. Sie werden nicht plötzlich, wie es der normalen großen Wanderungsgeschwindigkeit kleiner Elektrizitätsträger entspräche, sondern sehr langsam durch das elektrische Feld an die Elektrode geschafft. Um dies festzustellen, habe ich in einer Emanationsatmosphäre, die längere Zeit sich selbst überlassen war, eine Reihe von Aktivierungen je 1 Minute lang bei + 1000 Volt unmittelbar hintereinander vorgenommen, so lange, bis alle Aggregate herausgeschafft waren, bis also die Elektrodenaktivität normal war. Die Aktivitäten sind in relativen Zahlen angegeben.

Tabelle 9.

	Beobachtete Aktivität	Anomale Aktivität	Verhältnis
1. Aktivierung	16,5	16,0	
2. „	3,95	3,45	4,3
3. „	1,36	0,86	4,0
4. „	0,75	0,25	3,4
5. „	0,55	0,055	4,5
6. „	0,49	—	
7. „	0,50	—	

Man erkennt, daß die anomale Aktivität nach 5—6 Minuten herausgeschafft ist. Es zeigt sich ferner, daß das Feld in jeder Minute nahezu denselben Bruchteil, etwa $^3/_4$, der noch schwebenden anomalen Aktivität an die Elektrode transportiert. Dieses Resultat wird bei der Erklärung des Mechanismus der Wanderung der Aggregate im III. Teil eine Rolle spielen.

Säuberung einer Emanationsatmosphäre. Die Zeit, die nötig ist, um eine Emanationsatmosphäre von der anomalen Aktivität zu säubern, ist von der Feldstärke abhängig. Da es von praktischer Bedeutung ist, zu wissen, wie lange ein Feld von bestimmter Stärke wirken muß, um die radioaktiven Aggregate zu beseitigen, habe ich die Abhängigkeit dieser Wirkungszeit vom Elektrodenpotential untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Es bedarf also bei mäßig großen Potentialen einer verhältnismäßig langen Zeit, um die radioaktiven Aggregate herauszuschaffen. Außer-

Tabelle 10.

Elektrodenpotential	Wirkungszeit
1000 Volt	5— 6 Minuten[1])
500 „	10—12 „
200 „	25—27 „
100 „	35—40 „

dem zeigen die Beobachtungen angenähert umgekehrte Proportionalität zwischen Elektrodenpotential und Säuberungszeit. Auch diese Beziehung wird im III. Teil benutzt.

Beeinflussung der Aggregatbildung. Es ist mir nicht gelungen, die Aggregatbildung zu beeinflussen. Sie tritt in trockener und feuchter Luft auf. Sie zeigt sich in unveränderter Größe, wenn man den Aktivierungszylinder vorher heftig durch Klopfen erschüttert und dadurch eventuell den Staub der Emanationsatmosphäre vermehrt, falls solcher überhaupt in merklichem Betrage im Aktivierungsgefäß, welches doch lange Zeit in Ruhe geschlossen steht, vorhanden sein sollte. Es scheint mir, als ob nicht irgendwelche äußere Umstände die Aggregatbildung bedingen, auch nicht große Träger oder Nebelkerne, wie im III. Teil noch angeführt wird; ich habe deshalb versucht, eine von äußeren Bedingungen unabhängige Erklärung der Aggregatbildung zu geben (siehe III. Teil).

III. Teil. Theorie der Gesamterscheinung unter Benutzung der gewonnenen Resultate.

Der Betrachtung der Gesamterscheinung lege ich die folgende Einteilung zugrunde:

1. Die Wanderung der *RaA*-Atome;
2. der Diffusionskoeffizient für die *RaA*-Atome;
3. die radioaktiven Aggregate.

1. Die Wanderung der *RaA*-Atome.

Ladung. Die Annahme von Herrn Wellisch (siehe Einleitung), daß die *RaA*-Atome im allgemeinen ungeladen sind und nur im elektrischen Feld wandern, wenn sie sich vermöge einer besonderen Affinität zu den positiven Gasträgern mit einem solchen vereinigt haben, ist mit meinen Beobachtungen unvereinbar. Nach der Vorstellung von Herrn Wellisch müßten nämlich um so mehr *RaA*-Atome positiv geladen sein, je mehr Gasträger überhaupt vorhanden sind. Meine Be-

1) Siehe Tabelle 9.

obachtungen über den Einfluß der Trägerkonzentration (I., 3.) zeigen jedoch, daß die Kathodenaktivität um so größer ist, daß also um so mehr *RaA*-Atome positiv geladen sind, je weniger Gasträger im Emanationsraum vorhanden sind. Hieraus folgt, daß das *RaA*-Atom ursprünglich positiv geladen ist, jedenfalls nicht erst durch positive Träger seine Ladung erhält, sondern im Gegenteil durch Rekombination mit negativen Trägern dieselbe verliert und zwar um so schneller, je größer die Trägerkonzentration ist. Trägerkonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit bestimmen demnach den Verlauf der Spannungskurve. Die in verschiedenen Gasen bestimmten Spannungskurven (I., 2.) lassen deutlich den Einfluß dieser beiden Faktoren erkennen. Die Ursache der positiven Ladung der *RaA*-Atome ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die Emission der δ-Strahlen. Ob diese δ-Strahlenemission unmittelbar mit dem Zerfall des Emanationsatoms vor sich geht oder ob sie nicht vielmehr eine Rückstoßerscheinung ist, habe ich auf Grund meiner Beobachtungen nicht entscheiden können. Doch scheint mir die Vorstellung zwingend zu sein, daß das *RaA*-Atom während seiner Rückstoßbewegung auf der 0,1 mm langen Luftstrecke [1], die es hierbei zurücklegt, durch Zusammenstoß mit Luftmolekülen negative Quanten verliert, daß also die positive Aufladung während der Rückstoßbewegung stattfindet. Ich möchte bei dieser Annahme auf die von Herrn Lenard [2]) zur Erklärung der Elektrizitätsleitung in Flammengasen entwickelte Vorstellung der Nähewirkung verweisen, wonach zwei Atome bei genügender gegenseitiger Annäherung Elektronen aus sich auslösen können.

Nun folgt aus den Beobachtungen (II., 1.), daß etwa 2 Proz. der *RaA*-Atome an die Anode wandern. Der Verlauf der Spannungskurve für positive Potentiale machte es wahrscheinlich, daß diese Anodenaktivität aus negativ geladenen *RaA*-Atomen besteht. Da ich es bei der großen Einheitlichkeit der radioaktiven Prozesse für unwahrscheinlich halte, daß diese negative Ladung eine ursprüngliche sei, nehme ich an, daß sie durch Zusammenstoß positiver *RaA*-Atome mit negativen Gasträgern und dadurch verursachte Umladung entstanden sei. Dieser Vorgang findet sein Analogon bei den Trägern in Flammengasen. Ich verweise auf die diesbezüglichen Untersuchungen von Herrn E. N. da C. Andrade [3]. Ebenfalls finden solche Umladungen bei den Kanalstrahlen statt.

1) Wertenstein, C. R. 1910, S. 869.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 7, 642, 1902.
3) E. N. da C. Andrade. Heidelberg. Dissert. Nov. 1911.

Spannungskurve. Ich werde im folgenden versuchen, den durch Trägerkonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit bestimmten Verlauf der Spannungskurve zu erklären. Qualitativ ergibt sich zunächst das folgende Bild. Die Aktivität der neutralen Elektrode setzt sich aus diffundierten, neutralen und geladenen Atomen zusammen. Mit wachsender negativer Spannung steigt die Aktivität zunächst linear stark an infolge der durch das Feld transportierten positiven *RaA*-Atome. Dann wird die Aktivitätszunahme schwächer, bis bei —1000 Volt praktisch ein Sättigungswert erreicht wird. Mit wachsender positiver Spannung nimmt die Aktivität zunächst verhältnismäßig rasch, dann langsamer ab und erreicht mit +1000 Volt ebenfalls einen Sättigungswert. Das Feld schafft die positiven *RaA*-Atome aus der Elektrodennähe und setzt so den Betrag der diffundierten Atome herab, bis dieser verschwindet und die Aktivität aus wenigen negativ geladenen *RaA*-Atomen besteht.

Um den Verlauf der Spannungskurve quantitativ zu verfolgen, bestimme ich zunächst die Potentialverteilung zwischen Elektrode und Gefäßwand. Es sei V Elektrodenpotential, R_1 Radius des Aktivierungszylinders, R_2 Radius der Elektrode, dann ist das Potentialgefälle in der Entfernung r von der Elektrode

$$\frac{dV}{dr} = \frac{c}{r}, \text{ wo } c = \frac{V}{\lg \frac{R_1}{R_2}}. \tag{1}$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des *RaA*-Atoms sei v_1 cm/sec^{-1} pro 1 Volt cm^{-1}, die der negativen Träger entsprechend v_2. Dann ist die Geschwindigkeit der positiven *RaA*-Atome und der negativen Träger in jedem Punkte des Emanationsraumes nach (1) bestimmt. Es möge nun zunächst die Konzentration der wandernden, negativen Träger berechnet werden, ohne Berücksichtigung ihrer Rekombination. Berücksichtigen wir, daß in bezug auf die bewegten Träger schnell ein Gleichgewichtszustand eintritt, so ergibt sich nach einfacher Rechnung die Konzentration der negativen Träger in der Entfernung r von der Elektrode.

$$\frac{r^2 \cdot n \cdot \lg \frac{R_1}{R_2}}{2 \cdot v_2 \cdot V}, \tag{2}$$

wenn n Träger pro sec und cm^3 neu entstehen. Nun möge die Anzahl der Zusammenstöße berechnet werden, die ein *RaA*-Atom auf dem Wege r zur Elektrode erfährt. Die für die Rekombination zwischen dem *RaA*-Atom und einem negativen Träger in Betracht kommende

Wirkungssphäre sei $\pi \cdot \sigma^2$. Sie ist infolge der wirkenden elektrischen Kräfte naturgemäß größer als die für gewöhnliche molekulare Zusammenstöße geltende. Die Molekulargeschwindigkeit des *RaA*-Atoms sei v_3 cm/sec^{-1}. Sie muß bei Berechnung des wirklichen Weges, den das Atom zurücklegt, berücksichtigt werden. Der Radius der Elektrode soll bei den folgenden Integrationen als belanglos vernachlässigt werden. Dann ergibt sich die Anzahl der Zusammenstöße

$$\int_0^r v_3 \frac{r^3 \left(\lg \frac{R_1}{R_2}\right)^2 \cdot n \cdot \pi \cdot \sigma^2}{2 \cdot V^2 \cdot v_1 \cdot v_2} dr = \frac{C_1}{V^2} \cdot \frac{r^4}{4}. \tag{3}$$

Berechnen wir nun die Anzahl der Zusammenstöße und daraus den von ihnen neutralisierten Bruchteil, so wird dieser

$$\frac{C_1 \cdot R_1^4}{12 \cdot V^2}. \tag{4}$$

Dieses Ergebnis ist noch unbrauchbar. Das liegt daran, daß die Rechnung auch wiederholte Zusammenstöße zwischen *RaA*-Atom und Träger zuläßt, während für die Elektrodenaktivität nur der einmalige Zusammenstoß, eben die Neutralisation, in Betracht kommt. Trage ich diesem Umstande Rechnung, so ergibt sich die Abhängigkeit des neutralisierten Bruchteils aller *RaA*-Atome durch den folgenden Ausdruck

$$1 - \frac{4V}{3 R_1^2 \sqrt{C_1}}. \tag{5}$$

Sie gilt aber nur für $V = 0$ bis $\frac{R_1^2}{2} \sqrt{C_1}$. Für größere Potentiale V finden keine wiederholten Zusammenstöße statt und es gilt nun die Formel (4)

$$\frac{C_1 \cdot R_1^4}{12 \cdot V^2}. \tag{4}$$

Für den Grenzwert $V = \frac{R_1^2}{2} \sqrt{C_1}$ gelten beide Ausdrücke und zwar nehmen sie den Wert $^1/_3$ an, d. h. die Aktivität steigt linear (5) mit der Spannung bis zu $^2/_3$ ihrer Maximalintensität. Von dort ab nimmt der neutralisierte Bruchteil der *RaA*-Atome mit dem wachsenden Quadrat der Spannung ab, d. h. die Aktivität erreicht schnell ihren Sättigungswert.

Bei der vorliegenden Rechnung sind die Rekombination der Träger, die Diffusion der *RaA*-Atome und der Einfluß der freien Ladungen der Träger auf die Verteilung des Potentialgefälles nicht berücksichtigt worden. Eine genaue Durchführung des Problems ist mathematisch

unmöglich. Schon der wesentlich einfachere Fall des leitenden Gases zwischen zwei parallelen Platten ist unter Berücksichtigung aller Umstände mathematisch nicht genau zu behandeln[1]). Ich werde mich dementsprechend begnügen, die gewonnenen quantitativen Ergebnisse angenähert durch meine Beobachtungen bestätigt zu finden. Den linearen Anstieg der Aktivität mit der Spannung bis zu $^2/_3$ der Maximalaktivität zeigen angenähert die Spannungskurven in verschiedenen Gasen (I., 2.). Der weitere Verlauf der Kurve weicht von dem theoretischen, wie die Spannungskurve zu Tabelle 1 erkennen läßt, ab. Die Aktivität müßte nach Formel (4) steiler mit der Spannung ansteigen. Der Grund des langsameren Ansteigens der Aktivität ist in dem durch die Träger verursachten unregelmäßigen Potentialgefälle zu suchen. Die freien Ladungen der Träger bilden unmittelbar an Elektrode und Wand ein starkes Potentialgefälle aus. Dadurch wird die elektrische Kraft in der Mitte herabgesetzt und der neutralisierte Betrag für die Hauptmenge der *RaA*-Atome erhöht.

Wirkungssphäre. Es soll die Wirkungssphäre, die für die Neutralisation zwischen einem *RaA*-Atom und einem negativen Träger in Betracht kommt, berechnet werden. Ich lege der Rechnung den Grenzwert der Formeln (4) und (5) zugrunde. Nach Einsetzung aller Konstanten heißt (4) dann:

$$\frac{C_1 R_1^{\,4}}{12\, V^2} = \frac{\pi \cdot \sigma \cdot n \left(\lg \frac{R_1}{R_2}\right)^2 \cdot v_3 \cdot R_1^{\,4}}{2 \cdot v_1 \cdot v_2 \cdot 12\, V^2} = \frac{1}{3}.$$

Setzen wir V nach Tabelle 1 $= 70$ Volt (für 70 Volt ist die Aktivität ungefähr 67 Proz., der neutralisierte Bruchteil $= ^1/_3$),

$n = 6 \cdot 10^6$, aus Emanationskonzentration und Strahlung der induzierten Gefäßwände berechnet,

$R_1 = 4$ cm und $R_2 = 0{,}1$ cm,

$v_1 = 1{,}3$ cm/sec^{-1}, $v_2 = 1{,}5$ cm/sec^{-1}, $v_3 = 19 \cdot 10^3$ cm/sec^{-1},

so ergibt sich σ, der Radius der Wirkungssphäre zu $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm. Das sind aber etwa 400 Atomradien. Wir müssen uns demnach vorstellen, daß die elektrischen Felder auf solche Entfernung wirken und zwar derart, daß sie die beiden Atome zum Zusammenstoß führen oder auch die negative Ladung des Gasträgers als freies Elektron zum positiven *RaA*-Atom transportieren.

1) Vgl. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. S. 65.

2. Der Diffusionskoeffizient für *RaA*.

Die Beobachtungen, II. Teil § 3, haben es als wahrscheinlich erwiesen, daß der Diffusionsvorgang der *RaA*-Atome an die Gefäßwände nur wenige Minuten nach der Säuberung der Emanationsatmosphäre durch ein elektrisches Feld ein normaler ist. Die Zusammenhäufung der radioaktiven Atome und die damit verbundene Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten setzt alsbald ein und erreicht nach 10 Minuten bereits einen meßbaren Betrag. Für eine Ruhepause von 5 Minuten wurde der Betrag der schwebenden *RaA*-Atome bestimmt. Es schweben so viel *RaA*-Atome im Emanationsraum, als in 0,6 Minuten neu entstehen. Die Aggregatbildung ist in diesem Stadium noch unwesentlich. Wichtig ist natürlich die Frage, ob auch für die schwebenden *RaA*-Atome der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Doch sprechen folgende Tatsachen dafür. Der Betrag der schwebenden Atome ist nach 40″ bereits $=4$ Proz., nach 2 Minuten $=5\,^1/_2$ Proz. und nach 5 Minuten $=6$ Proz. (siehe II., 2.). Auch spricht der Umstand, daß von den in 5 Minuten überhaupt entstehenden *RaA*-Atomen (50 Proz.) nur noch etwa $^1/_9$ im Emanationsraum schwebt, dafür. Ich lege demnach das durch den Netzführungsversuch gewonnene Verhältnis zwischen den schwebenden und entstehenden *RaA*-Atomen der Berechnung des Diffusionskoeffizienten zugrunde. Wir betrachten einen Querschnitt durch den Aktivierungszylinder und denken uns ihn 1 cm hoch. Es sei

$n =$ Konzentration der schwebenden *RaA*-Atome,
$q =$ Anzahl der pro sec und cm^3 entstehenden *RaA*-Atome,
$a =$ Radius des Zylinders,
$D =$ Diffusionskoeffizient.

Der Gleichgewichtszustand der schwebenden Atome ist dadurch charakterisiert, daß aus einem Zylinderraum mit der Grundfläche $\pi \cdot r^2$ pro sec so viel *RaA*-Atome hinausdiffundieren, als in ihm pro sec neu entstehen.

$$D \cdot \frac{dn}{dr} \cdot 2\pi \cdot r = -\pi r^2 q\,, \tag{1}$$

$$D \cdot n = -\frac{r^2 q}{4} + c\,.$$

c ist dadurch bestimmt, daß für $r = a$, $n = 0$, indem angenommen wird, daß ein *RaA*-Atom, welches einmal die Wand berührt hat, auch auf ihr haften bleibt. Die Zahl aller schwebenden Atome ergibt sich zu

$$N = \frac{\pi \cdot q}{8} \cdot a^4 \cdot \frac{1}{D}\,. \tag{2}$$

Die mittlere Konzentration ist dann

$$n_0 = \frac{N}{\pi a^2} = \frac{q \cdot a^2}{8} \cdot \frac{1}{D}. \tag{3}$$

$\frac{q}{n_0}$ wurde aber durch den Versuch zu $\frac{1}{36}$ bestimmt. $a = 4$ cm.

$$D = \text{rund } 0{,}06.$$

Der Diffusionskoeffizient für Radiumemanation ist nach den Messungen von Herrn Rutherford und Miss Brooks[1]) etwa 0,07. Ich möchte dem Unterschied der beiden Diffusionskoeffizienten keine Bedeutung beimessen, sondern nur schließen, daß die Diffusion der Radium-*A*-Atome in einer frischen Emanationsatmosphäre ein normaler Vorgang ist und daß der anomal kleine Diffusionskoeffizient, den Herr Debierne erhielt, durch die Aggregatbildung bedingt ist. Die auf der Zerfallstheorie beruhende Vorstellung, daß das *RaA*-Atom annähernd ebenso schwer ist wie das Emanationsatom, findet in der nahen Übereinstimmung beider Diffusionskoeffizienten eine Bestätigung.

RaB in der Emanationsatmosphäre. Bei den bisherigen Untersuchungen ist nur von *RaA* die Rede gewesen, ohne zu berücksichtigen, daß das *RaA* mit einer Halbwertsperiode von 3 min in *RaB* zerfällt. Es wird also ein Teil der in der Emanationsatmosphäre schwebenden Atome aus *RaB* bestehen. Dieser Bruchteil möge berechnet werden, und zwar für den Gleichgewichtszustand der schwebenden Einzelatome, wie er etwa 5 Minuten nach Säuberung der Emanationsatmosphäre besteht. In diesem Zustande beträgt die Konzentration der Atome nach den Ergebnissen des Netzführungsversuchs 36 q, wenn q *RaA*-Atome pro sec und cm³ neu entstehen. Nun ist offenbar die Menge der Atome, die durch Diffusion aus dem Emanationsraume verschwindet, der jeweiligen Konzentration proportional. Von den q der 1. sec entstehenden Atomen schweben nach 1 sec noch aq, nach 2 sec noch aq^2 usw. Für den Gleichgewichtszustand gilt demnach:

$$q\,(a^\infty + \cdots + a^2 + a^1 + a^0) = 36\,q,$$

$$a = {}^{35}/_{36}.$$

Die Zahl der im Gleichgewichtszustande schwebenden *RaB*-Atome ist demnach gegeben durch

$$q \int_0^\infty a^t\,(1 - e^{-\lambda t})\,dt,$$

wo $a = {}^{35}/_{36}$ und $\lambda = 3{,}85 \cdot 10^{-3}$ (die Zerfallskonstante für *RaA*). Es ergibt sich als Wert des Integrals für die Zahl der *RaB*-Atome

1) E. Rutherford und Miss Brooks, Trans. Roy. Soc. Canada 1901.

4,4 q. Da im ganzen 36 q-Atome schweben, so bestehen rund 12 Proz. der schwebenden Atome aus *RaB*.

3. Die radioaktiven Aggregate.

Entstehung der Aggregate. Die einfache Annahme, daß die Aggregatbildung durch molekulare Zusammenstöße zwischen den *RaA*-Atomen zustande kommt, ist bei den bei vorliegenden Versuchen benutzten Emanationskonzentrationen unhaltbar. Wenn 1000—2000 *RaA*-Atome pro cm^3 im Emanationsraume schweben, so ist die Wahrscheinlichkeit molekularer Zusammenstöße zwischen ihnen verschwindend gering. Ich möchte demnach dem Mechanismus der Aggregatbildung eine andere Vorstellung zugrunde legen. Ich nehme zunächst an, daß sich den radioaktiven Aggregaten zeitweise mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Träger anlagern können. Diese Vorstellung werde ich bei der Erklärung der Wanderung der Aggregate ohnedies gebrauchen. Bei der großen Trägerkonzentration, die im Emanationsraume ohne Feldwirkung vorhanden ist, wird auch ein Bruchteil der schwebenden *RaA*-Atome zeitweise durch assoziierte Träger geladen sein. Es wäre demnach eine langsame Rekombination entgegengesetzt geladener *RaA*-Atome und radioaktiver Aggregate möglich. Für diese Rekombination käme dieselbe Wirkungssphäre in Betracht, die für die Rekombination zwischen dem *RaA*-Atom mit einem negativen Gasträger berechnet wurde. Ich werde den Bruchteil der *RaA*-Atome, der zeitweilig geladen sein muß, um die Aggregatbildung zu veranlassen, berechnen, indem ich der Rechnung einen beobachteten Wert der Aggregatbildung und die große Wirkungssphäre zugrunde lege. Nach Tabelle 8 beträgt die anomale Aktivität nach 20 Minuten Ruhezeit 6 Proz., also gerade soviel wie die der im Gleichgewichtszustand schwebenden *RaA*-Atome. Wir können uns demnach auch vorstellen, daß sich nach 20 Minuten Aggregate von je 2 Atomen gebildet haben, daß also durchschnittlich jedes *RaA*-Atom einen Zusammenstoß mit seinesgleichen erlitten hat. Nun sei $1/q$ der Bruchteil der geladenen Atome, G die Molekulargeschwindigkeit der *RaA*-Atome ($19 \cdot 10^3$ cm/sec[1]), $\pi\sigma^2$ die Wirkungssphäre ($19 \cdot 10^{-11}$ cm[2]), N die Konzentration der *RaA*-Atome ($15 \cdot 10^2$), so wäre die Stoßzahl

$$\frac{\sqrt{2} \cdot G \cdot \pi\sigma^2 \cdot N}{q} \cdot 20 \cdot 60 = 1\,,$$

q ergibt sich hieraus zu 9,1. Es muß demnach rund $^1/_9$ der schwebenden *RaA*-Atome geladen sein. Bei der großen Trägerkonzentration

($2,5 \cdot 10^6$ aus Rekombinationsvermögen und Zahl der pro sec erzeugten Träger berechnet) kann dies für möglich gelten.

Wenn die Aggregatbildung nicht auf die eben behandelte Weise zustande kommen sollte, und doch durch Verunreinigungen der Luft des Aktivierungsgefäßes verursacht wird, so wäre die Bildung von Nebelkernen durch den Einfluß der Strahlen zu erwägen. Ich verweise auf die Arbeiten der Herren Lenard, Ramsauer[1]) und Becker[2]). Wenn aber Nebelkerne oder auch Staub die Ursache der Aggregatbildung sind, so wäre nicht zu verstehen, daß die Aggregatbildung in unveränderter Größe täglich über einen Zeitraum von fast drei Wochen beobachtet werden kann, wie es bei meinen Versuchen geschehen ist.

Wanderung der radioaktiven Aggregate. Zur Erklärung der über die Wanderung der radioaktiven Aggregate angestellten Beobachtungen brauche ich die oben benutzte Vorstellung der Assoziation von Trägern an die Aggregate. Die Zeit, während welcher ein Aggregat seine Ladung besitzt, ist klein, da es infolge seiner Größe schnell wieder neutralisiert wird. Es finden also beständige Umladungen statt. Mit diesen Vorstellungen lassen sich die Beobachtungen unmittelbar erklären. Die radioaktiven Aggregate wandern im elektrischen Feld, solange sie geladen sind. Die Wahrscheinlichkeit der Assoziation ist für positive und negative Träger gleich groß. Die Aggregate wandern deshalb in gleichem Betrage an Anode und Kathode. Infolge der beständigen Umladungen schafft das Feld denselben Bruchteil der noch schwebenden Aggregate heraus und dieser Bruchteil ist der Feldstärke proportional, d. h. es gilt die beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen Elektrodenpotential und Säuberungszeit.

Zusammenfassung.

Die Resultate der Arbeit sind in kurzer Zusammenfassung die folgenden:

1. Die *RaA*-Atome sind unmittelbar nach ihrer Entstehung positiv geladen. Sie empfangen ihre Ladung nicht durch positive Gasträger, sondern werden im Gegenteil durch negative Gasträger neutralisiert und zwar um so schneller, je mehr Träger vorhanden sind (S. 166—168). Die Auffassung von Herrn Wellisch erweist sich demnach als unhaltbar (S. 178); es ist zu schließen, daß die von ihm benutzte Wanderungsgeschwindigkeitsformel nicht zutrifft (vgl. die Einleitung). Etwa 2 Proz.

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. Nr. 16, 1911.

2) Becker, Ann. d. Phys. **36**, 209, 1911.

der *RaA*-Atome werden bei der hier benutzten Anordnung nicht nur durch Gasträger neutralisiert, sondern sogar negativ umgeladen und wandern an die Anode (S. 170).

2. Der Diffusionskoeffizient für die reinen, nicht aggregierten *RaA*-Atome ist meßbar gemacht worden, was früheren Beobachtern nicht gelungen ist. Er ergibt sich zu 0,06 (S. 183—184). Doch besitzt er diesen Wert, der einem *RaA*-Atom von annähernd gleichem Atomgewicht wie das der Emanation entsprechen würde, nur für eine frische Emanationsatmosphäre, in der sich noch keine Aggregate gebildet haben (S. 176).

3. Die radioaktiven Aggregate in einer alten Emanationsatmosphäre geben zu beträchtlichen Komplikationen in bezug auf die induzierte Aktivität Anlaß (S. 175), wofür für die Thoriumemanation analoge Verhältnisse bereits bekannt, jedoch nicht eingehend untersucht waren. Es werden hier die Bedingungen für die Säuberung einer Radiumemanationsatmosphäre (von den Aggregaten) durch ein elektrisches Feld festgestellt. Es zeigt sich, daß es für diese Säuberung wesentlich auf Feldstärke und Zeit ankommt (S. 177). Der Transport der Aggregate im elektrischen Feld erfolgt durch zeitweilig assoziierte positive und negative Träger (S. 186).

4. Es wird die absolute Zahl der in einer Emanationsatmosphäre von gegebener Konzentration schwebenden *RaA*- und *RaB*-Atome ermittelt und es werden Gleichungen aufgestellt, nach denen man diese Zahlen auch für beliebige Konzentrationen und andere Räume berechnen kann. Da auch die Abhängigkeit der Aktivität der Aggregate von ihrem Alter bestimmt ist, kann man nun alle Verhältnisse in einer Radiumemanationsatmosphäre in erster Annäherung als bekannt ansehen (S. 175, 184).

5. Es wird an der Hand der gewonnenen Resultate und theoretischen Betrachtung ein Gesamtbild der elektrischen Wanderung der *RaA*-Atome (S. 180—182), ihre Diffusion (S. 183) und der Wanderung und Bildung der radioaktiven Aggregate (S. 185—186) gewonnen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Radiologischen Institut zu Heidelberg ausgeführt. Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Lenard und Herrn Privatdozenten Dr. Ramsauer spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die ständige Unterstützung und Förderung, die meine Arbeit durch sie erfuhr.

(Eingegangen 14. Februar 1912.)

Folgerungen aus einer Valenzhypothese. II. Metallische Leitung der Elektrizität.

Von J. Stark.

Mit 6 Figuren.

§ 1. Schwierigkeiten der gaskinetischen Elektronentheorie der Metalle. — Unter metallischer Leitung der Elektrizität verstehen wir diejenige elektrische Strömung in einem Körper, welche nicht mit einem Transport von chemischen Atomen verknüpft ist. Nach der Erkenntnis der Existenz der negativen Elektronen und ihrer Gleichartigkeit und Ersetzbarkeit in allen Körpern dürfen wir die elektrische Strömung in einem Metall als eine Wanderung negativer Elektronen in der Richtung der äußeren auf sie wirkenden elektrischen Kraft betrachten. E. Riecke[1]), P. Drude[2]), H. A. Lorentz[3]) und J. J. Thomson[4]) verdanken wir eine Elektronentheorie[5]) der Metalle, die bis in Einzelheiten mathematisch durchgearbeitet ist; von mehreren Autoren ist diese Theorie in mannigfaltiger Weise weitergebildet oder modifiziert worden, so von M. Reinganum[6]), E. van Everdingen[7]), J. Koenigsberger[8]), P. Gruner[9]), G. Jäger[10]), J. Kunz[11]), R. Schenck[12]), F. Krüger[13]), K. Baedeker[14]) und zuletzt noch sehr eingehend von P. Debye[15]) und N. Bohr[16]).

1) E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 353, 545, 1199, 1898.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900; **3**, 369, 1900.

3) H. A. Lorentz, Proc. Acad. Amsterdam **7**, 458, 585, 684, 1905.

4) J. J. Thomson, Rapp. Congr. int. Paris 1900, III, 138.

5) Zusammenfassende Darstellung der theoretischen Untersuchungen dieser Autoren: E. Riecke, Über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 24, 1906; Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes, Ztschr. f. Elektroch. **15**, 473, 1909.

6) M. Reinganum, Ann. d. Phys. **2**, 398, 1900; Physik. Zeitschr. **10**, 355, 645, 1909; **11**, 673, 1910.

7) E. van Everdingen, Arch. Neerl. **6**, 294, 1911.

8) J. Koenigsberger, Physik. Zeitschr. **8**, 237, 1907; Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 158, 1907.

9) P. Gruner, Verh. d. D. Physik. Ges. **10**, 509, 1908; Physik. Zeitschr. **10**, 48, 1909.

10) G. Jäger, Wien. Ber. **117**, 843, 869, 1908.

11) J. Kunz, Phil. Mag. **16**, 764, 1908.

12) R. Schenck, Physik. Zeitschr. **8**, 239, 1907; Ann. d. Phys. **32**, 261, 1910.

13) F. Krüger, Physik. Zeitschr. **11**, 800, 1910; **12**, 360, 1911.

14) K. Baedeker, Physik. Zeitschr. **11**, 809, 1910.

15) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.

16) N. Bohr, Diss. Kopenhagen 1911.

Freilich waren sich ihre Schöpfer von Anfang an über gewisse Schwierigkeiten klar, einige Folgerungen der Theorie in Einklang mit der Erfahrung zu bringen. In neuerer Zeit haben sich diese Schwierigkeiten vermehrt. Es mag darum gerechtfertigt erscheinen, die Voraussetzungen der Theorie einer Prüfung zu unterwerfen und zu versuchen, sie durch andere zu ersetzen, welche eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit liefern.

Die erste und wichtigste Voraussetzung jener Theorie ist die Annahme, daß im Innern der festen und flüssigen Metalle negative Elektronen vorkommen, welche ebenso wie Gasmoleküle nach allen Seiten frei für sich allein beweglich sind. Wie diese sollen die freien Elektronen im Innern eines Metalls kräftefreie geradlinige Weglängen besitzen, die groß sind im Verhältnis zu den Wegstrecken, auf welchen die Elektronen beim Zusammenstoß mit anderen Teilchen ablenkenden Kräften unterliegen. Folgerichtig läßt sich auf Grund dieser Annahme die mittlere kinetische Energie eines Elektrons im Innern eines festen Metalls gleich derjenigen eines Moleküls im Innern eines Gases von gleicher Temperatur setzen und auf die Verteilung der Geschwindigkeiten der freien Elektronen das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz für Gase übertragen. Eine auf dieser Voraussetzung aufgebaute Elektronentheorie der Metalle kann man durch die Bezeichnung gaskinetisch von anderen denkbaren Elektronentheorien unterscheiden.

Die vorstehende Voraussetzung der gaskinetischen Elektronentheorie führte sofort zu der Folgerung, daß das Elektronengas im Innern eines Metalls ebenso wie ein gewöhnliches einatomiges Gas eine spez. Wärme besitzen müsse neben der spez. Wärme der Metallatome. Nun ist bei normalen Temperaturen die spez. Wärme sehr vieler Metalle nicht größer, als sie zu erwarten ist, wenn man den Metallatomen drei Freiheitsgrade für ihre Schwingungen um ihre Ruhelage zuweist; für eine spez. Wärme des Elektronengases bleibt neben ihr kein Rest der beobachteten spez. Wärme übrig. Zur Behebung dieser Schwierigkeit auf dem Boden der gaskinetischen Elektronentheorie wurden mancherlei Versuche unternommen, aber keiner hatte einen allgemein anerkannten Erfolg. Diese Schwierigkeit ist nun aber in den letzten Jahren durch die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wohl unüberwindbar geworden. Es hat sich nämlich ergeben, daß einerseits, wie insbesondere K. Onnes festgestellt hat, die reinen Metalle in der Nähe des absoluten Nullpunktes ein außerordentlich großes Leitvermögen [1]) besitzen, daß

1) Bericht über den Widerstand der Metalle bei tiefen Temperaturen: J. Clay, Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 383, 1911.

aber andererseits ihre spez. Wärme[1]), wie vor allem W. Nernst und seine Mitarbeiter gezeigt haben, nach diesem Nullpunkt zu gegen Null konvergiert. Einerseits wäre also nach der gaskinetischen Theorie das Elektronengas in großer Dichte vorhanden, andererseits aber wäre die mittlere kinetische Energie des freien Elektrons nicht mehr proportional der absoluten Temperatur. Auf diese Unstimmigkeit zwischen Theorie und Erfahrung wurde bereits von mehreren Seiten hingewiesen; hier sei sie nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die gaskinetische Elektronentheorie der Metalle war zunächst insofern unvollständig, als sie das Vorhandensein freier Elektronen einfach voraussetzte und die Frage nach ihrer Herkunft und somit auch nach ihrer Zahl offen ließ. Anknüpfend an eine allgemeine Bemerkung[2]) über die Ionisierung der chemischen Elemente hat J. Koenigsberger[3]) die Annahme theoretisch durchgearbeitet, daß die Elektronen in den Metallen infolge der thermischen Bewegung zum Teil von ihren Atomen abgespalten und dadurch frei werden; zwischen der Dissoziation und der Wiedervereinigung von Atomion und Elektron soll also ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht bestehen, etwa ähnlich dem Gleichgewicht in einem dissoziierbaren Gas. Mit dieser neuen Voraussetzung gewann die gaskinetische Elektronentheorie die Möglichkeit, in beträchtlichen Temperaturbereichen die Abhängigkeit der spez. Leitfähigkeit von der Temperatur zu deuten und formell darzustellen.

Indes auch diese Vorstellung hatte von Anfang mit einer Schwierigkeit zu kämpfen. Metallatome, insbesondere des Quecksilbers, zeigen im Gaszustand nur eine außerordentlich kleine Ionisierung, dagegen besitzt ihr flüssiger und fester Aggregatzustand im Vergleich dazu ein außerordentlich großes Leitvermögen. Diesen Unterschied glaubte ich mit der Annahme erklären zu können, daß für den flüssigen und festen Zustand die Dielektrizitätskonstante sehr viel größer sei und daß mit deren Anwachsen die Kräfte bei der Trennung eines Elektrons von seinem Atom kleiner werden. Unterdes habe ich jedoch erkannt, daß es prinzipiell verfehlt ist, die Dielektrizitätskonstante[4]), welche eine durchschnittliche Eigenschaft zahlreicher Individuen in einem Volumenelement beschreibt, mit dem elementaren Vorgang der Abtrennung eines Elek-

1) Bericht über den Temperaturverlauf der spez. Wärme: A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 489, 1911.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **3**, 403, 1902; Naturw. Rundschau **17**, 533, 549, 1902.

3) J. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 166, 1907.

4) J. Stark, Die elektrischen Quanten, S. 33, S. Hirzel, Leipzig 1910.

trons von seinem Atom in der angegebenen Weise in Zusammenhang zu bringen. Somit erhebt sich von neuem die Schwierigkeit für die gaskinetische Theorie, den gewaltigen Unterschied in den Zahlen der freien Elektronen im gasförmigen und im festen Zustand der Metallatome zu erklären.

Und auch für die vorstehende Voraussetzung der gaskinetischen Theorie über die thermische Dissoziation der freien Elektronen in festen Metallen sind die neueren Untersuchungen bei tiefen Temperaturen verhängnisvoll geworden. Wie sie nämlich gezeigt haben, nimmt das Leitvermögen, speziell des Quecksilbers [1]), nicht erst bis zu einem Maximum zu, um dann bei weiter sinkender Temperatur infolge der Abnahme der Zahl der freien Elektronen wieder abzunehmen, sondern sie konvergiert nach dem absoluten Nullpunkt sogar gegen Unendlich.

§ 2. Verschiebbarkeit der Valenzelektronen im festen Ganzmetall. — Aus der von mir aufgestellten Valenzhypothese [2]) ergeben sich Voraussetzungen für eine Elektronentheorie der Metalle, welche gänzlich verschieden sind von den Voraussetzungen der gaskinetischen Theorie. Nach jener Hypothese liegen an der Oberfläche der chemischen Atome punktförmige abtrennbare negative Elektronen gegenüber ausgedehnten unabtrennbaren positiven Sphären. Die Form der positiven Sphären und ihr Abstand von den zugeordneten negativen Elektronen sind von Element zu Element verschieden. Die von den negativen Elektronen ausgehenden Kraftlinien vermitteln sowohl die chemische Bindung von Atomen in einem Molekül wie die physikalische Bindung von Molekülen im festen und flüssigen Zustand, indem sie zum Teil nach der zugeordneten positiven Sphäre des eigenen Atoms, zum Teil nach genäherten positiven Sphären anderer benachbarter Atome laufen.

Die elementaren Valenzfelder der Atome solcher Elemente, welche metallisch gut leitende Aggregate bilden können, sind nach jener Hypothese dadurch charakterisiert, daß bei ihnen die negativen Elektronen in großem Abstand von ihren positiven Sphären sich befinden, und daß diese selber eine große Ausdehnung über das Atom besitzen, groß relativ zu den gleichartigen Eigenschaften metalloidaler Elemente. Fig. 1 und 2 stellen diesen graduellen Unterschied zwischen einem metallischen und einem metalloidalen Elemente schematisch dar;

1) H. K. Onnes, Comm. Phys. Labor. Leiden Nr. 120 u. 122 (April u. Mai 1911).

2) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 124, 1908.

zwischen den zwei Extremen ist natürlich ein kontinuierlicher Übergang vorhanden.

Ein regulär kristallisiertes einwertiges Metall — auf diesen einfachsten Fall beschränken wir zunächst unsere Betrachtungen — kann nach jener Valenzhypothese die aus Fig. 3 ersichtliche Kraftlinienstruktur zwischen negativen Valenzelektronen und positiven Sphären besitzen. Nach ihr laufen die Kraftlinien der einzelnen Valenzelektronen außer nach dem eigenen Atom in großer Zahl nach benachbarten Atomen und binden so im Kristallgitter die Atombausteine zusammen. Würde ein so gebundenes Valenzelektron in der Richtung seiner eigenen Kraftlinien von seinem eigenen Atom fort nach anderen Atomen

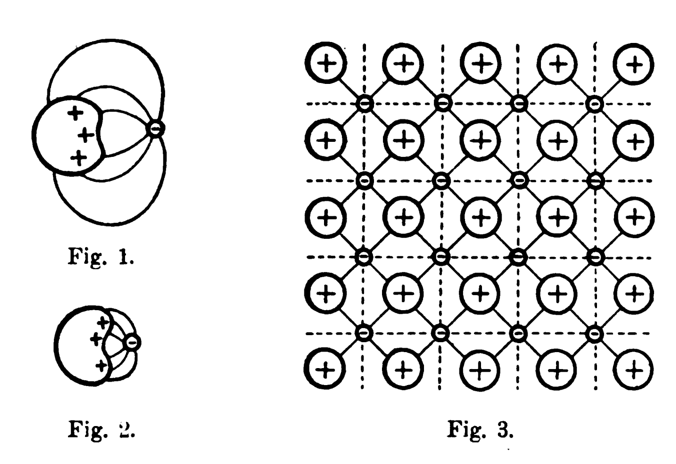


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

zu oder in umgekehrter Richtung um eine gewisse Strecke aus seiner Gleichgewichtslage herausgeschoben, so würden infolge Änderung des Kraftlinienverlaufs rücktreibende Kräfte geweckt werden. In dem festen Metall sind also die Valenzelektronen nicht in jeder Richtung frei oder nicht ohne Gegenkräfte verschiebbar.

Wohl aber gibt es ausgezeichnete Richtungen, in welchen ein Valenzelektron ohne Leistung von Arbeit, also ohne Gegenkräfte verschoben werden kann, da mit dieser Verschiebung keine Änderung des Kraftlinienverlaufs verbunden ist; diese Richtungen liegen offenbar in Flächen, welche angenähert symmetrisch zwischen den positiven Atomsphären verlaufen; in Fig. 3 ist ihr Schnitt mit der Zeichenebene gestrichelt. Diese Flächen, auf welchen die Valenzelektronen ohne Leistung von Arbeit im Kristallgitter verschoben werden können, sollen Schubflächen heißen; sie sind analog den Niveauflächen im endlichen

elektrischen Feld, auf welchen ja auch bei Erhaltung des Verlaufs der Kraftlinien elektrische Ladungen ohne Leistung von Arbeit verschoben werden können. *Die Valenzelektronen im Innern eines kristallisierten Metalls sind also nicht allseitig frei beweglich, sondern sie sind zwar verschiebbar, aber nur zwangsläufig längs den ausgezeichneten Schubflächen.* Dazu ist ein Valenzelektron auch auf einer Schubfläche nicht für sich allein wie ein Molekül im Gasraum verschiebbar; würde es nämlich in die Nähe anderer Valenzelektronen auf derselben Schubfläche kommen, so würden sich zwischen ihm und diesen abstoßende Gegenkräfte entwickeln; oder mit anderen Worten: *in einem kristallisierten Metall kann ein Valenzelektron nicht für sich allein, sondern nur zusammen mit vielen anderen Valenzelektronen auf Schubflächen von beliebig kleinen äußeren Kräften verschoben werden.*

In dem betrachteten Fall eines Metalls ist die Verschiebbarkeit der Valenzelektronen allein durch die wechselseitige Bindung der Valenzfelder benachbarter Atome gegeben und, insofern diese Bindung auch beim absoluten Nullpunkt besteht, ist die Verschiebbarkeit der Valenzelektronen, z. B. unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, also die elektrische Leitfähigkeit des Metalls in unvermindertem Maße auch beim absoluten Nullpunkt vorhanden. Ein Metall von solcher Struktur und solchen Eigenschaften sei *Ganzmetall* genannt. Von ihm sei hier zunächst die Rede.

Es liegt auf der Hand, daß im allgemeinen ein Valenzelektron nicht auf einer einzigen Schubfläche liegt, sondern daß es Punkte (Kurven) im Elektronengitter gibt, in denen sich Schubflächen schneiden; in diesen singulären Punkten (*Kreuzpunkten*) können Valenzelektronen von einer Schubfläche auf eine andere übertreten und somit die Richtung ihrer Verschiebung ändern. Ferner darf man sich die Schubflächen nicht allein als Ebenen vorstellen, sie können vielmehr gekrümmt sein, und sind dies sicherlich an denjenigen Stellen, an welchen verschiedene Kristalle oder Kristallstücke in Aggregaten aneinandergrenzen.

Auf Grund der vorstehenden Voraussetzungen haben wir uns von der elektrischen Strömung in einem kristallisierten Ganzmetall folgende Vorstellung zu bilden. Wird in dem Metall ein äußeres elektrisches Feld aufrecht erhalten, so verschiebt dieses die Valenzelektronen entlang von Schubflächen in seiner Richtung; für die Verschiebung des einzelnen Elektrons kommt hierbei immer die Komponente der elektrischen Feldstärke parallel der Schubfläche in Betracht, auf welcher sich das Elektron momentan befindet; denn nur allein parallel der

Schubfläche kann sich das Elektron verschieben. Verschiebung und Feldstärke werden darum in dem Gemenge kleiner Kristalle, welches endliche Metallstücke in der Regel darstellen, vielfach einen von Null verschiedenen Winkel miteinander bilden; an den Kreuzpunkten der Schubfläche treten die Valenzelektronen auf diejenigen Schubflächen über, welche am wenigsten gegen die Richtung des äußeren elektrischen Feldes geneigt sind.

Indem sich das Elektronengitter entlang von Schubflächen unter dem Antrieb des äußeren elektrischen Feldes verschiebt, gewinnt es aus diesem geordnete kinetische Energie. Der thermische Zustand des ganzen Systems, der in einer ungeordneten Verteilung von schwingender Energie auf die Valenzfelder der einzelnen Atome besteht, hat ungeordnete Stöße auf das elektrisch strömende Elektronengitter zur Folge und daran anschließend eine ständige Überführung eines Teiles seiner geordneten kinetischen Energie in den thermischen Zustand. Der Widerstand[1]) eines Ganzmetalls wird demnach durch die thermischen Schwingungen der elektrischen Valenzfelder der Metallatome bedingt. Er ist darum beim absoluten Nullpunkt, wo diese Schwingungen stillestehen, Null; mit steigender Temperatur, also mit steigender Zahl der momentan in Schwingungen begriffenen Valenzfelder und mit deren zunehmender Amplitude nimmt der Widerstand zu. Die Zahl der verschiebbaren Valenzelektronen in einem reinen einwertigen Ganzmetall ist unabhängig von der Temperatur gleich der Zahl der Metallatome.

Wie man sieht, ergibt sich aus den hier gezogenen Folgerungen zwanglos die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur für gut leitende Metalle, wie sie experimentell vor allem bei sehr tiefen Temperaturen gefunden wurde.

Im Unterschied von den Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie der Metalle verhalten sich nach der vorstehenden Auf-

---

1) H. K. Onnes hat, allerdings unter Festhaltung des Begriffes des allseitig frei beweglichen Elektrons im Metall, in ähnlicher Weise den Widerstand auf die Schwingungen der Atome zurückgeführt. Er schreibt Comm. Phys. Labor. Leiden Nr. 119 (Februar 1911): It seems that the free electrons in the main remain free, and it seems to be the movable parts of the vibrators that are now bound, their motion at ordinary temperature forming the obstacles to conduction; these disappear when the temperature is lowered sufficiently as the vibrators become practically immovable. — In particular an obvious assumption to make is that the mean free path of the electrons which provide conduction is determined by the elongation of the above mentioned vibrators.

fassung die Leitungselektronen in Ganzmetallen nicht wie einzelne unabhängig voneinander nach allen Richtungen frei bewegliche Gasmoleküle, sondern sie stellen ein starres Gitter dar, das nur längs ausgezeichneten Flächen verschoben werden kann. Für diese Auffassung besteht auch keine Schwierigkeit, die Voraussetzungen in Einklang mit den experimentellen Resultaten über die spez. Wärme zu bringen; nach ihr sind die verschiebbaren Valenzelektronen keine einzeln frei beweglichen Gasmoleküle, sie können als solche keinen Beitrag zur spez. Wärme liefern; sie kommen für deren Größe lediglich als Bestandteile der schwingungsfähigen Valenzfelder der einzelnen Atome in Betracht.

§ 3. Wanderung der Valenzelektronen im festen Teilmetall. — Der Grund, warum in einem Ganzmetall die Valenzelektronen auf Schubflächen sich anordnen können, liegt darin, daß bei einem metallischen Atom (Fig. 1) das Valenzelektron von der positiven Sphäre des eigenen Atoms einen großen Abstand hat; infolgedessen können sich seine Kraftlinien nach dieser und nach positiven Sphären benachbarter Atome angenähert gleichmäßig und symmetrisch verteilen und das Elektron kann dann in dieser Bindung ohne Gegenkräfte auf einer Schubfläche verschoben werden. Bei einem mehr metalloidalen Atom (Fig. 2) lösen sich dagegen bei Annäherung positiver Sphären anderer Atome im festen Zustande nur wenige Kraftlinien des Valenzelektrons von dem eigenen Atom[1]), um eine Bindung mit benachbarten Atomen herzustellen; der Abstand von der positiven Sphäre des eigenen Atoms ist kleiner als derjenige von benachbarten Atomen. Infolgedessen kann das Elektron in keiner Richtung aus seiner Ruhelage ohne Gegenkräfte und Leistung von Arbeit verschoben werden. Die Valenzelektronen eines aus solchen Atomen aufgebauten Kristalls liegen darum beim absoluten Nullpunkt nicht auf Schubflächen, wie dies schematisch die Fig. 4 zeigt; ein solcher Kristall besitzt folglich beim absoluten Nullpunkt kein Leitvermögen.

Füllt man indes einen derartigen festen Körper mit thermischer Energie unter Steigerung seiner Temperatur, führt man also in ungeordneter Weise in einen Teil seiner Valenzfelder Schwingungsenergie ein, so mag in einzelnen Valenzfeldern der eingeführte Energiebetrag

---

1) Die gleiche Überlegung gilt, wenn die Bausteine des Kristallgitters nicht einatomige, sondern mehratomige, in sich chemisch fest gebundene Moleküle sind. Den Begriff des Moleküls im festen und flüssigen Zustand habe ich an anderer Stelle (J. Stark, Die elementare Strahlung, S. 125, S. Hirzel, Leipzig 1911) definiert.

so groß werden, daß die zugehörigen Valenzelektronen von der positiven Sphäre weit weggetrieben und auf Schubflächen gehoben werden. Ist dann ein äußeres elektrisches Feld in dem Körper hergestellt, so wird dieses die auf Schubflächen gehobenen Valenzelektronen parallel dieser in seiner Richtung verschieben und somit eine geordnete Wanderung derselben veranlassen können. Da wo die gehobenen und wandernden Valenzelektronen in die Nähe eines ungehobenen Elektrons kommen, müssen sie freilich haltmachen, es tritt dort eine Verdichtung in der Lagerung der Elektronen ein, und erst, wenn an dieser Stelle durch die thermische Energie auch das hemmende Elektron auf eine Schubfläche gehoben wird, kann sich hier die Wanderung der

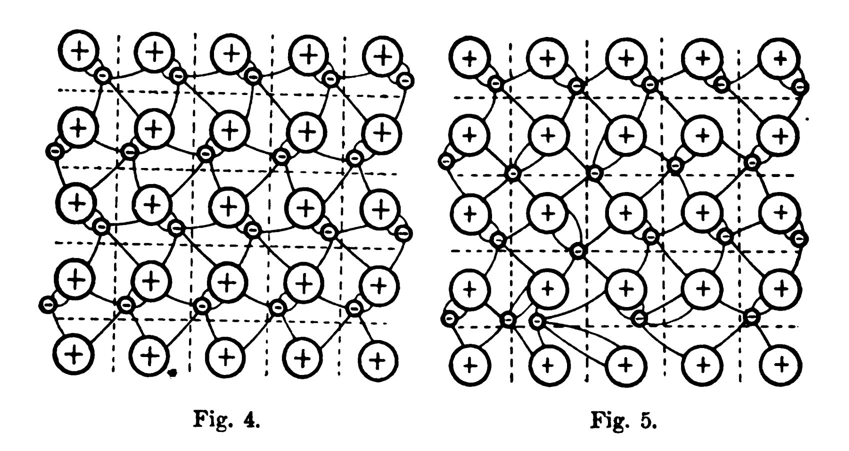


Fig. 4. Fig. 5.

Valenzelektronen in der Richtung des äußeren elektrischen Feldes fortsetzen.

An den Stellen, wo die Valenzelektronen durch die thermische Energie auf Schubflächen gehoben werden, wird ein Körper von der betrachteten Art vorübergehend zu einem metallischen Leiter der Elektrizität, während er an den übrigen Stellen ein Isolator bleibt. Um diesen Zustand des Körpers zu charakterisieren, wollen wir ihn Teilmetall nennen. Fig. 5 stellt schematisch für einen bestimmten Moment den Zustand eines Teilmetalls oberhalb des absoluten Nullpunktes dar. In der obersten Horizontalreihe der Valenzelektronen liegen diese alle unterhalb der Schubflächen, können also nicht wandern, in der zweiten Horizontalreihe liegen zwei Valenzelektronen auf einer Schubfläche und können darum verschoben werden, die dritte Reihe enthält nur ein

gehobenes und unverschobenes Elektron, die vierte zeigt die Verdichtung und die Verdünnung der Lagerung der Elektronen infolge einer Verschiebung oder Wanderung.

Zwischen einem Ganzmetall und einem Teilmetall bestehen folgende Unterschiede und Gleichheiten. Beim absoluten Nullpunkt sind im reinen Ganzmetall alle Valenzelektronen verschiebbar, weil sie auf Schubflächen liegen; sein Leitvermögen ist darum unendlich groß; das Teilmetall hat dagegen unendlich großen Widerstand, da alle seine Valenzelektronen unterhalb von Schubflächen liegen. Oberhalb des Nullpunktes ist die Zahl der verschiebbaren Elektronen oder Leitungselektronen im Ganzmetall unabhängig von der Temperatur, im Teilmetall nimmt sie dagegen mit steigender Temperatur zu, da mit zunehmender thermischer Energie in den Valenzfeldern immer mehr Elektronen auf Schubflächen gehoben und dadurch verschiebbar werden.

Weder im Ganz- noch im Teilmetall sind die Leitungselektronen als frei im Sinne eines in allen Richtungen kräftefrei beweglichen Gasmoleküls zu betrachten, sondern sie sind in beiden nur zwangsläufig und im Zusammenhang untereinander längs den Schubflächen verschiebbar. In beiden Fällen wird der Widerstand oder die dämpfende Kraft gegen ihre geordnete Wanderung im elektrischen Feld durch die thermisch ungeordneten Schwingungen der Valenzfelder bedingt. Diese dämpfende Kraft nimmt mit wachsender Temperatur zu.

Bedeutet demnach n die Zahl der verschiebbaren Valenzelektronen in der Volumeneinheit. e das elektrische Elementarquantum, v ihre durchschnittliche Geschwindigkeit in einem elektrischen Felde von der Stärke eins, also $\lambda = nev$ das spez. Leitvermögen des Metalls, so ist v für beide Metallarten eine Funktion der Temperatur (T) und zwar ist $\frac{dv}{dT} < 0$, dagegen gilt $\frac{dn}{dT} = 0$ für das Ganzmetall, $\frac{dn}{dT} > 0$ für das Teilmetall. Demnach ist für jenes $\frac{d\lambda}{dT} = ne\frac{dv}{dT} < 0$, das Leitvermögen eines Ganzmetalls nimmt also unbeschränkt mit steigender Temperatur ab. Für ein Teilmetall gilt dagegen $\frac{d\lambda}{dT} = ev\frac{dn}{dT} + ne\frac{dv}{dT}$. Hierin hat $\frac{dn}{dT}$ unbeschränkt positives, $\frac{dv}{dT}$ negatives Vorzeichen; es

gibt darum für ein Teilmetall eine Temperatur, für welche $v \frac{dn}{dT} + n \frac{dv}{dT} = 0$ ist, für welche also das Leitvermögen[1]) einen maximalen Wert hat.

Das Teilmetall kann durch eine energetische Größe charakterisiert werden. Um nämlich sein Valenzelektron aus der Ruhelage beim absoluten Nullpunkt auf die nächste Schubfläche bei einer bestimmten Temperatur zu heben und es so verschiebbar zu machen, muß entgegen den rücktreibenden elektrischen Kräften eine bestimmte Arbeit geleistet werden. Diese Arbeit sei Hubarbeit[2]) genannt; sie ist im allgemeinen von Teil- zu Teilmetall verschieden und kann auch für ein Molekül, in welchem mehrere Valenzelektronen von verschiedener Bindung vorkommen, für diese verschieden groß sein.

Die hier definierte Hubarbeit für das Valenzelektron im festen kristallisierten Körper ist nicht zu verwechseln mit der Dissoziationsarbeit für ein Elektron oder ein Atom von einem Molekül im gasförmigen Zustand. Sie ist nichts Charakteristisches für ein Atom oder Molekül an sich, sondern für die Bindung eines seiner Valenzelektronen im kristallisierten Zustand. Insofern die Atome eines Elementes, z. B. des Kohlenstoffs, in verschiedenen kristallinischen Anordnungen (z. B. Diamant, Graphit) sich zusammenbauen können, ist die Hubarbeit seiner Valenzelektronen für diese kristallinischen Phasen verschieden groß.

Die Zahl der auf Schubflächen gehobenen Valenzelektronen in einem Teilmetall ist im allgemeinen für eine bestimmte Temperatur um so größer, je kleiner die Hubarbeit der Elektronen ist. Hieraus erklärt sich, warum die Leitvermögen zweier verschiedener kristallinischer Phasen eines Elementes (Diamant, Graphit) bei einer bestimmten Temperatur weit verschieden sein können. Ferner ist leicht zu sehen, daß je nach der Größe der Hubarbeit der Valenzelektronen bei einer bestimmten Temperatur die Teilmetalle nach ihrem Leitvermögen in eine Reihe sich ordnen lassen, an deren Anfang Teilmetalle mit sehr großem Leitvermögen, an deren Ende kristallisierte Körper von sehr großem Widerstand stehen.

---

1) J. Koenigsberger (Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 167, 1907; Ann. d. Phys. **32**, 179, 1910) stellt das Leitvermögen der Metalle ebenfalls als das Produkt zweier Faktoren dar, welche in entgegengesetztem Sinn mit der Temperatur sich ändern.

2) Die von J. Koenigsberger a. a. O. in die gaskinetische Elektronentheorie eingeführte Dissoziationsarbeit ist nach den neuen Voraussetzungen als Hubarbeit zu deuten.

Ferner ergibt sich aus den vorstehenden Darlegungen, daß nicht bloß in chemisch einfachen kristallisierten festen Körpern, sondern auch in Verbindungen die Valenzelektronen, wenn sie nicht bereits beim absoluten Nullpunkt verschiebbar sind, bei höherer Temperatur zum Teil auf Schubflächen gehoben und zu Leitungselektronen werden können. Es können also nicht bloß die reinen Metalle und ihre Verbindungen untereinander, sondern auch ihre Verbindungen mit metalloidalen Elementen, so mit Schwefel und Sauerstoff, die Elektrizität metallisch leiten, indem in ihnen Valenzelektronen ohne anhaftende Atome von einem äußeren elektrischen Feld in dessen Richtung verschoben werden. In der Tat ist bei zahlreichen Sulfiden und Oxyden ein beträchtliches metallisches Leitvermögen[1]) schon bei normaler Temperatur nachgewiesen worden; wieder andere Oxyde[2]), so diejenigen der alkalischen und der seltenen Erden nehmen erst oberhalb 1000^0 eine gute metallische Leitfähigkeit an. Es ist aber weiter zu folgern, daß auch kristallisierte salzartige Verbindungen, wie Steinsalz, Flußspat und Kalkspat, eine wenn auch geringe, so doch merkbare metallische Leitfähigkeit besitzen, die rasch mit steigender Temperatur anwächst; auch in ihnen müssen sich also gehobene Valenzelektronen ohne anhaftende Atome durch ein äußeres elektrisches Feld verschieben lassen. Über die Elektrizitätsleitung von Kalkspat hat W. C. Röntgen[3]) interessante Beobachtungen mitgeteilt, welche vielleicht in dem vorstehenden Sinne zu deuten sind.

Im Vorbeigehen sei auf die Folgerung hingewiesen, daß es Teilmetalle geben kann, in welchen Valenzelektronen in merkbarer Zahl durch Absorption von Lichtenergie auf Schubflächen gehoben werden können; solche Körper werden im Lichte eine Steigerung ihrer metallischen Leitfähigkeit zeigen.

Endlich ist auch folgende Möglichkeit zu erwähnen. Nach unseren Voraussetzungen ist es möglich, daß das äußere elektrische Feld bei genügender Stärke einen Teil der Valenzelektronen eines festen Körpers auf Schubflächen hebt, also die Hubarbeit an ihnen leistet und sie dann auf den Schubflächen zu großer Geschwindigkeit bringt. In diesem Falle wird im festen Körper bei kleiner Feldstärke die Strom-

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1, 1854; F. Streintz, Ann. d. Phys. **3**, 1, 1900; **9**, 854, 1902. Zusammenstellung der Literatur: J. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 159, 1907.

2) F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505, 1906. Weitere Literatur: J. Koenigsberger, a. a. O. S. 172.

3) W. C. v. Röntgen, Sitzber. Münch. Ak. Mai 1907.

stärke zunächst klein sein und proportional jener zunehmen, bei Überschreitung eines gewissen kritischen Wertes wird sie aber plötzlich um sehr viel zunehmen und unmittelbar daran anschließend mag der feste Körper längs der Bahn größter Stromdichte zerrissen werden. Jener kritische Wert der Feldstärke $\frac{dV}{dl}$ wird erhalten aus der Gleichung $\frac{dV}{dl}\Delta l = A$, worin Δl die Verschiebung des Valenzelektrons aus der Ruhelage bis zur nächsten Schubfläche, A die dabei geleistete Hubarbeit ist. Die experimentelle Prüfung der vorstehenden Vorhersage dürfte interessante Resultate ergeben.

§ 4. Metallische Leitung in verschiedenen physikalischen Phasen. — Von einer Theorie der metallischen Leitung muß verlangt werden, daß sie auch die Verschiedenheit des Leitvermögens desselben Stoffes in verschiedenen physikalischen Phasen verständlich macht. Es ist für eine Reihe gut leitender Metalle, die zumeist regulär kristallisieren, festgestellt[1]) worden, daß ihr Leitvermögen beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase beträchtlich abnimmt. Auf Grund der hier eingeführten Voraussetzungen läßt sich diese Erscheinung in folgender Weise deuten. Im kristallisierten Ganzmetall verlaufen innerhalb ausgedehnter Kristallindividuen die Schubflächen ganz regelmäßig, nur beim Übergang von einem Kristallit zum anderen erfahren sie zwar nicht immer, aber wohl häufig eine Richtungsänderung und hin und wieder mögen sie hier auch einen Riß oder Rand haben, über welchen die Elektronen nicht hinweggeschoben werden können. Diese Verbiegung oder Begrenzung der Schubflächen bedingt eine Zunahme des Widerstandes[2]). Im flüssigen Zustand ist nun keine regelmäßige gitter-

1) Zusammenstellung d. Literatur: K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 34, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1911.

2) Hieraus folgt, daß der spezifische Widerstand eines Gemenges von Kristalliten etwas von der Größe der Kristallkörner abhängen muß. Verkleinerung derselben infolge Kaltreckens (Kaltbearbeitung) muß den Widerstand etwas erhöhen; eine darauffolgende Vergrößerung durch Glühen muß ihn wieder erniedrigen. Diese Folgerungen werden in der Tat durch die Erfahrung bestätigt (Zusammenstellung der Literatur: Martens-Heyn, Materialienkunde für den Maschinenbau II A, S. 304, J. Springer, Berlin 1912). Eine andere Deutung dieser Erscheinung gibt G. Tammann (Gött. Nachr. 1911); er nimmt nämlich an, daß der Widerstand parallel den Gleitflächen, nach welchen sich die Kristallite beim Ziehen ordnen, größer ist als senkrecht dazu.

förmige Anordnung der chemischen Moleküle vorhanden, sie vermögen sich relativ zueinander zu verschieben und zu drehen; immerhin stellen sich auch in dieser Phase infolge der dichten Zusammenlagerung zwischen benachbarten Atomen oder Molekülen solche wechselseitige Bindungen ihrer Valenzelektronen her, daß diese auf Schubflächen zu liegen kommen und dadurch zu Leitungselektronen werden. Indes haben die Schubflächen in der flüssigen Phase mehr Verbiegungen und Risse als in der kristallinischen Phase und sind in beständiger Umbildung begriffen; darum ist das Leitvermögen für die meisten Ganzmetalle in jener Phase kleiner als in dieser. Bei mehrwertigen Elementen ist allerdings auch der Fall möglich, daß eines der Valenzelektronen des Atoms infolge der kristallinischen Ordnung aus den Schubflächen herausgerückt ist und darum nicht an der elektrischen Strömung teilnehmen kann; wenn dann in der flüssigen Phase dieses Valenzelektron auch auf Schubflächen zu liegen kommt, so tritt infolgedessen eine Zunahme des Leitvermögens ein, welche die gleichzeitige Abnahme des Leitvermögens der anderen Valenzelektronen überwiegen kann, die bereits in der festen Phase auf Schubflächen lagen.

Das Fehlen eines erheblichen Transportes von Materie durch die elektrische Strömung in metallisch leitenden Flüssigkeiten erklärt sich daraus, daß der Strom der Leitungselektronen infolge der größeren Beweglichkeit derselben unvergleichlich viel größer ist als der Strom der mit Materie behafteten positiven oder negativen elektrischen Quanten. Die elektrolytische Leitung in einer salzartigen Verbindung wird dadurch möglich, daß das Valenzelektron des Metallatoms, das leicht abtrennbar ist, an das Säureradikal gebunden bleibt und dann im flüssigen Zustand zusammen mit diesem im elektrischen Strom wandert bei gleichzeitiger entgegengesetzter Wanderung des positiven Metallions.

Die Tatsache, daß die Metalle im gasförmigen Zustand bei mäßiger Temperatur nur eine relativ verschwindend kleine Leitfähigkeit zeigen, erklärt sich aus dem relativ sehr viel größeren mittleren Abstand der Moleküle. Es können darum deren Valenzelektronen ihre Kraftlinien zwischen den eigenen und benachbarten Molekülen nicht so verteilen, daß sie auf Schubflächen zu liegen kommen. Um sie einzeln — nicht als Bestandteil eines halbstarren Gitters im festen oder flüssigen Metall — verschiebbar zu machen, muß in ihr Valenzfeld so viel Energie durch Strahlung oder Stoß eines materiellen Teilchens eingeführt werden, daß die zur totalen Abtrennung des Elektrons notwendige Ionisierungsarbeit geleistet werden kann. Die Bewegung der freien Elektronen im gasförmigen Zustand ist nicht zwangsläufig auf Schub-

flächen wie im festen und flüssigen Zustand. Für sie sind die Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie der Metalle angenähert zutreffend.

Endlich sind auf dem Boden der hier eingeführten Voraussetzungen die elektrischen Eigenschaften der festen metallischen Lösungen zu deuten. Wie bekannt[1]) ist, legieren sich gewisse Metalle mit anderen in der Weise, daß das Leitvermögen nicht additiv nach der Mischungsregel gemäß dem Verhältnis der Volumina der zwei Komponenten sich berechnet, sondern beträchtlich kleiner ist, als dieser Rechnung entspräche. Und zwar bringen bereits ganz minimale Zusätze des einen Metalls zum anderen erhebliche Erniedrigungen des Leitvermögens hervor. Der beträchtlichen Erniedrigung des Leitvermögens geht eine beträchtliche Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes parallel. Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt[2]) konvergiert der Widerstand nicht wie bei reinen Ganzmetallen gegen Null, sondern gegen einen endlichen Wert.

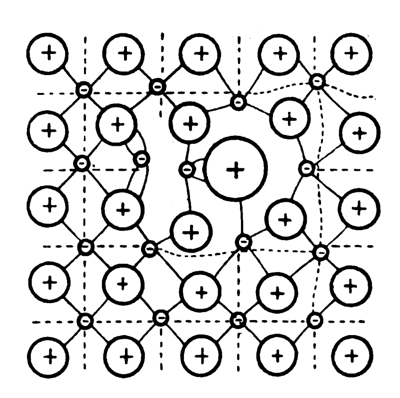


Fig. 6.

Derartige Legierungen hat man sich als feste Lösungen so zu denken, daß in das Kristallgitter des lösenden Metalls einzelne Atome oder Moleküle des gelösten Metalls eingelagert sind. Infolge der Verschiedenheit der Größe und der Valenzfelder der Atome der zwei Metalle nehmen die eingelagerten Atome nicht in derselben regelmäßigen Weise wie diejenigen des lösenden Metalls an dem Aufbau des Kristallgitters teil. Dessen Struktur erfährt vielmehr rund um jedes gelöste Atom, wie es die Fig. 6 schematisch in übertriebener Weise zeigt, eine Störung, es vermögen weder die Valenzelektronen der gelösten Atome noch diejenigen der sie umgebenden Atome ihre Kraftlinien in der Weise symmetrisch nach allen Seiten zu verteilen, daß sie auf Schubflächen zu liegen kommen, wie es bei Abwesenheit der gelösten Atome

1) Zusammenstellung d. Literatur: W. Guertler, Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metallegierungen, Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 17, 1908; K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 36, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1911.

2) Literatur: J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen, Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 383, 1911.

der Fall wäre. Durch die Einlagerung der gelösten Atome werden also in den diese umgebenden Volumenelementen die Valenzelektronen etwas aus den Schubflächen herausgedrängt; diese Volumenelemente der Lösung nehmen darum den Charakter eines Teilmetalls an und die Legierung selbst erscheint als ein Aggregat von Stücken eines Ganz- und eines Teilmetalls in kontinuierlichem Übergang.

Durch die Überführung eines Teiles der Legierung aus dem Zustand des Ganz- in denjenigen des Teilmetalls wird die Leitfähigkeit beträchtlich erniedrigt, und zwar kann diese Wirkung bereits ein prozentisch sehr kleiner Zusatz des gelösten Metalls deswegen hervorbringen, weil durch das einzelne gelöste Atom eine Anzahl benachbarter lösender Atome in den schlechter leitenden teilmetallischen Zustand hineingezwungen wird.

Über die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes fester metallischer Lösungen ergeben sich aus unseren Voraussetzungen folgende Schlüsse. Der Widerstand der Ganzmetallkomponente der Lösung besitzt einen positiven, derjenige der Teilmetallkomponente einen negativen Temperaturkoeffizienten. Gemäß dem Verhältnisse der Anteile der zwei Komponenten an dem ganzen Volumen ist der Temperaturkoeffizient der Legierung zwar noch positiv, aber erheblich kleiner als derjenige des reinen Ganzmetalls. Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt konvergiert der Widerstand der einen Komponente gegen Unendlich, derjenige der anderen gegen Null; ihre Mischung behält einen von den zwei Extremen verschiedenen endlichen Widerstand bei.

Man wird nicht leugnen können, daß die aus der zugrunde gelegten Valenzhypothese folgenden Voraussetzungen für eine neue Elektronentheorie der Metalle die Erscheinungen der metallischen Leitung der Elektrizität ungezwungen und einheitlich zu deuten ermöglichen. Man darf vorstehenden Ausführungen nicht zum Vorwurf machen, daß sie nicht auch die thermische Leitfähigkeit, die thermoelektromotorischen und die thermomagnetischen Eigenschaften der Metalle in den Rahmen der Theorie aufnahmen. Die gaskinetische Elektronentheorie konnte gemäß ihrer Voraussetzung über den gasförmigen Zustand der Elektronen im festen Metall folgerichtig dies tun. Nach Ablehnung dieser Voraussetzung muß aber erst die Schaffung einer neuen Theorie des thermischen Zustandes fester Körper abgewartet werden, bevor aus ihr und den neuen, hier entwickelten Anschauungen die Folgerungen über jene elektrothermischen Eigenschaften der Metalle gezogen werden können.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Februar 1912.

(Eingegangen 10. Februar 1912.)

Berichte.

Die Untersuchungen über die durchdringende Strahlung an der Erdoberfläche mittels der Ionisierung in geschlossenen Gefäßen.

Von **K. Braun.**

Mit 5 Figuren.

Die Entdeckung des Sättigungsstromes in geschlossenen Metallzylindern stellte die Aufgabe, die Quelle der ionisierenden Strahlung aufzufinden. Neben mancherlei Erklärungsversuchen, die teils eine spontane Ionisierung der Gase — etwa zufolge der Stöße der Moleküle — teils chemische Wirkungen zwischen Gas und Metall heranzogen, dachte man auch daran, die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der Materie auf die Metalle der Gefäßwände auszudehnen. Die experimentellen Untersuchungen wiesen jedoch auf eine äußere Quelle hin.

Cooke (Phil. Mag. **6**, 1903), Mac Lennan und Burton (Phil. Mag. **5**, 1903) machten die Beobachtung, daß die Strahlung in einem Gefäß ganz bedeutend herabgesetzt wird, wenn man es mit Metallschirmen umgab. Cooke beobachtete in einem Messinggefäß eine Abnahme der Ionenzahlen, wenn er es mit Bleischirmen umgab, und zwar wuchs die Abnahme mit steigender Schirmdicke. So betrug die Strahlung bei 5 cm Dicke nur noch 33 Proz. des ursprünglichen Wertes. Hiermit schien ein Grenzwert erreicht zu sein, denn bei weiterer Zunahme der Bleimasse bis 5250 kg trat keine weitere Verminderung ein. Auch andere Materialien wurden auf ihre Schirmwirkung untersucht, und in den meisten Fällen konnte eine Abnahme der Ionisation mit wachsender Dicke der Schirmschicht erreicht werden. Dagegen ergab sich bei Verwendung von Ziegelsteinen eine allmähliche Zunahme der Ionenzahl bis zu 50 Proz.

Man hatte durch diese Versuche die Existenz einer äußeren Strahlung von hohem Durchdringungsvermögen nachgewiesen, und es galt, den Betrag der durch sie bedingten Ionisation sowie ihre Ursache aufzufinden. Neben der Meinung, diese neugefundene Strahlung sei auf eine außerterrestrische Quelle zurückzuführen, tauchte bereits früh

die Ansicht auf, die γ-Strahlung der mittlerweile in der Erde und in der Luft, sowie in dem Wasser nachgewiesenen radioaktiven Stoffe, deren Ionisationswirkung durch die von den γ-Strahlen beim Auftreffen auf Materie erzeugten sekundären Strahlen noch vermehrt wurde, seien die Ursache der durchdringenden ionisierenden Strahlung. Um den Betrag der durch diese in einem Gefäße bedingten Ionisation festzustellen, muß man die durchdringenden Strahlen mit allen Mitteln abzuschirmen suchen.

Die Versuche Cookes hatten zugleich gelehrt, auf den Einfluß der Wände der Gebäude zu achten. Einmal schirmen sie die von außen kommende Strahlung ab, dann aber senden sie selbst Strahlen aus, sei es, wie wohl in den meisten Fällen, daß das Baumaterial radioaktive Beimengungen enthält, sei es, daß die von außen auftreffende Strahlung zum Teil abgeschirmt die Wände zur Aussendung einer sekundären Strahlung von immer noch in Betracht kommendem Durchdringungsvermögen veranlaßt. Je nachdem nun die Schirmwirkung oder die zweite Wirkung überwiegt, werden wir eine Verminderung oder Erhöhung der Ionisation konstatieren können.

Denken wir uns, wir hätten einen möglichst vollkommenen Schirm gegen die äußere Strahlung, der auch keine sekundären Strahlen aussendet, so können wir den Restbetrag der Ionisierung als durch die in den Gefäßwänden befindlichen radioaktiven Verunreinigungen bedingt ansehen, soweit Mängel der Isolation auszuschalten sind. Ihn als variabel in ein und demselben Gefäß anzusehen, liegt kein Grund vor. Bemerkt mag werden, daß Simpson und Wright (Proc. Roy. Soc. Ser. A, Vol. 85, p. 175ff.) für den Restbetrag der Ionisation vielleicht doch eine spontane Ionisierung der Gase annehmen zu dürfen glauben. Zu erklären bliebe dann aber, weshalb die Temperatur z. B. durchaus keinen Einfluß auf die Ionisation ausübt, was bis zu Temperaturen von 500° nachgeprüft wurde. — Wir erhalten schließlich in der Differenz der gerade beobachteten und der niedrigsten Ionenzahl den durch äußere Ionisatoren und ihre Sekundärstrahlung bedingten Effekt.

Einen Überblick über die Aktivität der Gebäudewände gibt Wulf in seiner großen Experimentaluntersuchung (Le Radium **7**, 1910, vgl. auch Phys. Ztschr. **10**, 997, 1909) über den Ursprung der in der Atmosphäre vorhandenen γ-Strahlung, die mit einigen Zusätzen hier wiedergegeben werden soll. Die Angaben Wulfs sind dabei, wie die Angaben der anderen Autoren, auf den Wert $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. bezogen.

	Material	Alter	Strahl.-Ionen
Abtei Maria Laach, Andernach	Vulk. Tuff.	50 J.	10,1
Valkenburg, College, Holland	Ziegelsteine	15 J.	4,2
Löwen, College	„	—	5,8
Namur, College	„	ca. 100 J.	2,5
Wynandsrade, Kasteel, Holland	„	200 J.	0
Bergwitz, Zimmer . . .	?	?	0,6
Andreaskirchturm, Braunschweig	?	?	1,9

Die Zahlen in der letzten Spalte bezeichnen die Differenzen zwischen den innerhalb der Gebäude erhaltenen Ionenzahlen und den im Freien erhaltenen Zahlen. Es ergibt sich also mit Ausnahme des alten holländischen Kastells in allen Fällen eine Eigenstrahlung der Gebäude, die in der Abtei Maria Laach sogar einen sehr hohen Betrag erreicht. Eine Probe des Gesteins erwies sich in diesem Falle auch besonders stark aktiv. Zu den der Arbeit von Bergwitz (Habilit.-Schrift, Braunschweig, 1910) entnommenen Daten bemerke ich, daß die Umrechnung in Ionenzahlen sich auf die Angabe auf S. 39 der Habilitationsschrift stützt, wonach einem Voltverlust von 12,2 Volt pro halbe Stunde eine Ionenzahl von 4,09 Ionen entspricht.

Von künstlichen Schirmen sei noch erwähnt, daß als solchen Bergwitz den Safe eines Bankhauses benutzte, er fand, daß innerhalb desselben die Ionenzahl gegenüber derjenigen in einem nicht weiter geschützten Zimmer von 6,2 auf 3,1 Ionen sank.

Alle *Ra*-armen oder gar *Ra*-freie Ablagerungen in der Natur wirken ebensogut als Schirme. So beobachteten Elster und Geitel (Phys. Ztschr. **6**, 753, 1905) in einem Steinsalzbergwerke eine Verminderung um 28 Proz. Systematische Versuche rühren von Wulf her. In einer Grotte der Maastrichter Kreide beobachtete er eine Verminderung der Ionisation um 42 Proz. Dabei zeigte die Grotte einen hohen Gehalt an Emanation, deren Zerfallsprodukte — im vorliegenden Falle die γ-Strahlung des *RaC* — noch einen Zusatz zur Ionisierung liefern konnte. In der Höhle befand sich ein Teich, dessen Wasser frei von *Ra* zu sein schien. Wurde in ihn der Apparat mit Hilfe eines wasserdichten Eisenkastens hineingesenkt, so konnte tatsächlich eine weitere Verminderung der Zerstreuung erreicht werden.

Diese und andere Beobachtungen **Wulfs** sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wieder bezeichnen die Zahlen der letzten Spalte die Differenzen der Ionenzahlen außerhalb der betreffenden Abschirmungen gegenüber den bei der Benutzung der Schirme erhaltenen, deren Dicke in m in der dritten Spalte angegeben ist.

Ort	Material	Tiefe	Ionendiff.
Valkenburg, Holland	Künstl. Bassin gemauert	1/2	5,8
desgl.	Wasser in Kreidegrotte	20	7,3 (10)
Maria Laach . . .	Laacher See	bis 12	5,3
Han-sur Lesse, Belgien	Kalksteingrotte	100	6,9
Charleroi, desgl. . .	Kohlenbergwerk	983	1,6
Auvelais „ . .	„	200	0,5
Fleurus „ . .	Schwerspatgrube	20	3,7
Namur	Wasser der Maas	2	4,7

Die nun zu erwähnenden Schirmeffekte sollen Aufschluß geben über die Herkunft der Strahlen.

Ist der Boden oder die Atmosphäre als Strahlungsquelle anzusehen?

Es handelt sich, genauer gesagt, hier um die Frage, ob die von den Induktionen in der Atmosphäre ausgehende Strahlung oder diejenige des Bodens den Haupteinfluß ausübt. Cooke hatte mit künstlichen Abschirmungen seines Metallzylinders keine scharfen Resultate erhalten. Die besprochene Verminderung der Strahlung in Höhlen usw. kann natürlich hier nicht als Stütze für eine der beiden Ansichten angeführt werden, da das die Atmosphäre abschirmende Material meistens wohl auch den Boden der Höhle bildend die Erdstrahlung ebensogut fernhält. Wright (Phil. Mag. **17**, 1909) und Wulf konnten unter Benutzung natürlicher Schirme, wie sie z. B. von Seen gebildet werden, nachweisen, daß zweifellos der Boden die Hauptquelle der γ-Strahlung darstellt. Geringe Ortsveränderungen bedingen oft schon starke Abweichungen in den Ionenzahlen, zu deren Erklärung atmosphärische Verhältnisse nicht herangezogen werden können.

Das Mittel über Wasser beträgt nach der folgenden Tabelle 6,5 Ionen. Die Strahlung der Gebäudewände finden wir als Differenz zwischen den Zahlen von Nr. 9 und dem Mittelwert der Ionisation über Wasser zu 4,7 Ionen. Bemerkenswert erscheint die starke Verminderung der Strahlung über dem See. Allerdings kommt hier noch ein Faktor hinzu. Auf dem Land wird die Bodenstrahlung sich aus zwei Bestand-

Nr.	Örtlichkeit	Bemerkungen	Ionenz. in Zyl. aus *Pb*	*Zn*	*Al*
1	Eis der Torontobucht	Wassert. 10 cm, Eis 30 cm	6,6	—	—
2	„ „ „	Wassert. 5,6 „ Eis 30 „	6,3	4,4	4,8
3	Eis des Ontario-Sees (Mw.)	Wassert. 3 m, Eis 30 „	6,65	—	—
4	Ufer d. Ont.-Sees . .	—	6,6	—	—
5	Sandhügel am Ont.-See	Höhe 50 m, Uferstand 100 m	6,8	—	—
6	Universitäts-Platz . .	Lehmb., gefr., 20 cm Eis und Schnee	8,2		
7	Universitäts-Turm .	Höhe 26 m	8,3		
8	Hinterland der Univ.	Lehmb. frisch umgegraben 10 cm Eis und Schnee	9,6	8,1	7,6
9	Keller d. phys. Inst.	frei v. Infekt.	11,2	9,8	9,1

teilen zusammensetzen. Neben den radioaktiven Stoffen im Boden, deren Wirkung unter der „Bodenstrahlung“ verstanden sein soll, kommen hier noch die γ-Strahlen der auf der Erdoberfläche aus der Atmosphäre niedergeschlagenen Induktionen in Betracht. Diese werden auf einem bewegten Wasserspiegel nie die Flächendichte erhalten, die sie auf dem Boden i. a. haben werden. Da deren Anteil jedoch, wie sich bald ergibt, nur gering ist, wird die Differenz der Flächenbelegungen mit Induktionen die Werte kaum beeinflussen. Dieselbe Schirmwirkung der Wasserflächen zeigen auch die im folgenden wiedergegebenen Zahlen Wulfs.

Nr.	Beobachtungsort	Uferabstand in m	Ionendiff. $cm^3 \cdot sec^{-1}$
1	Laacher See (Rheinland)	40	3,6
2	Wynandsrade (Mittelw.)	10	2,35
	Valkenburg		
4	Colleg Weiher (Mittelw.)	3	2,6
5	über Wasserbassin 1 $m^2 \cdot 2m$	$^1/_3$	2,3
6	im Wasserbassin (schwebend)	$^1/_3$	5,5
7	auf Steg über Wassergraben, 70 cm breit, 25 cm tief	$^1/_4$	0,9
	(Phys. Ztschr. **10**, 1000, 1909)		

Wulf weist darauf hin, daß bei den geringen Uferabständen, in denen die vorstehenden Zahlen gewonnen wurden, nicht etwa wie über größeren Wasserflächen der geringere Gehalt der Luft an radioaktiven Emanationen für die Verminderung der Ionenzahlen herbeigezogen werden kann, um so weniger, als die bei starkem Wind eintretende

Durchmischung der Luft über dem Wasser mit Landluft sich ohne jeden Einfluß erwies.

Simpson und Wright (l. c.) dagegen, die Beobachtungen über die durchdringende Strahlung über dem Ozean anzustellen Gelegenheit hatten, fanden die Ionisation in ihrem Zinkzylinder wesentlich erhöht bei Annäherung an Land. Sie schreiben die höheren Werte auf die Wirkung der an Bord niedergeschlagenen Induktionen, da die hohen Ionenzahlen auch dann noch sich zeigten, als gleichzeitig vorgenommene Aktivierungen eines negativ geladenen Drahtes bereits eine sehr niedrige Luftaktivität ergaben. Überhaupt ließ sich ein Zusammenhang zwischen Luftaktivität und Ionisation im Zylinder während der Reise nie nachweisen. Die Differenz der Ionenzahlen, die über Land und über dem Ozean erhalten wurde, betrug 6 Ionen, bestätigt also die Schirmeffekte der Wassermassen.

Ist der Boden die Strahlungsquelle, so muß die Intensität der γ-Strahlung mit der Entfernung von ihrer Quelle nach einem Exponentialgesetz abnehmen. Wir müssen also auf höheren Türmen und im Ballon wesentlich niedrigere Werte erhalten als am Erdboden, und zwar müssen die Ionenzahlen um so niedriger sich ergeben, in je höhereren Regionen die Beobachtungen angestellt werden. Diese Erwägungen gaben den Anstoß zu einer Reihe von Beobachtungen über die durchdringende Strahlung auf Türmen und bei Ballonfahrten. Rein qualitativ fanden sich auch die Erwartungen bestätigt, wenn auch einer befriedigenden quantitativen Erklärung sich noch Schwierigkeiten entgegenstellen.

Zunächst fand Bergwitz auf dem Turm der Andreaskirche zu Braunschweig eine, zumal in Anbetracht der von anderen Forschern und ihm selbst bei einer Ballonfahrt erhaltenen Resultate, überraschend starke Abnahme. Die Zerstreuung, die am Boden 4,8 Ionen pro ccm und Sekunde entsprach, betrug in 80 m Höhe 2,4 Ionen, war also um 50 Proz. gesunken. Bergwitz glaubt das Resultat vielleicht auf die Schirmwirkung der umliegenden Gebäude zurückführen zu können. Wulf fand (Phys. Ztschr. **11**, 811, 1910) auf dem Eiffelturm, also in 300 m Höhe, eine Verminderung um 59 Proz. Die Strahlung ging von 4,4 Ionen am Boden auf 2,6 auf dem Turme zurück. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf die lediglich durch die durchdringende Strahlung erzeugten Ionen und stellen nicht etwa die in den Zylindern überhaupt beobachteten Ionenzahlen dar. Gockel (Phys. Ztschr. **11**, 280, 1910) hat bei einer Ballonfahrt die folgenden Zahlen in einem Kupferzylinder gefunden. Da eine Zerstreuung von einem Volt pro Stunde

1,8 Ionen entsprechen, so lassen sich seine Angaben wie folgt berechnen:

Am Boden (Freiburg)	18—25 Ionen
vor Aufstieg	24,8 „
in Höhe von 4000—4500 m . .	16,6 „

Nimmt man an, daß in dieser Höhe die durchdringende Erdstrahlung vollständig abgeschirmt sei, so ergibt sich in Freiburg eine Ionenproduktion am Boden von 1,4—8,4 Ionen für einen Kupferzylinder. Zwei weitere Beobachtungen Gockels (Phys. Ztschr. **12**, 595, 1911) mögen hier übergangen werden, da der Zerstreuungszylinder in diesen Fällen nicht luftdicht verschlossen war. Auch die Fahrt, die Heß ausführte (Phys. Ztschr. **12**, 998, 1911) sei nur erwähnt. Die hohe Ionenzahl in seinem Instrument setzt prozentual die Effekte zu sehr herab. Auch ist nicht zu vergessen, daß nur bei Fahrten über ein geologisch ziemlich gleichbleibendes Gelände ohne größere Bodenerhebungen die reguläre Abnahme der Strahlungsintensität zu erwarten ist. Angeführt seien jedoch noch die von Bergwitz bei einer Ballonfahrt über die Lüneburger Heide erhaltenen Zahlen. Er nimmt an, daß die in 1300 m beobachtete Zerstreuung von 3,8 Volt pro halbe Stunde durch radioaktive Verunreinigungen bedingt sei, während die durchdringenden Strahlen vollständig abgeschirmt seien. Die Zahlen in der dritten Spalte stellen dann die der durchdringenden Strahlung und ihrer Sekundärstrahlung allein zuzuschreibenden Ionenzahlen dar.

	Höhe in m	Ionen der durchdringenden Strahlung	Intensität der durchdringenden Strahlung in Proz.	Theoretische Intensität der Strahlung in Proz.
Gasanstalt Braunschweig	0	4,09	100	100
Lüneburger Heide	350	1,6	39,1	ca. 8
	650	0,97	24	ca. 1
	1300	0	0	0

Der Annahme einer außerterrestrischen Strahlung hohen Durchdringungsvermögens als Ionisator, die z. B. nach Richardson (Nature **73** u. **74**, 1906) in der Sonne ihren Sitz haben sollte, stehen demnach die tatsächlich beobachteten Abnahmen der Intensität dieser Strahlung mit der Höhe entgegen. Eine Beobachtungsreihe, die im Auftrage Mc. Lennans A. Thomson während des Durchganges des Halleyschen Kometen anstellte (Phys. Rev. **32**, 343, 1911), fällt hiergegen kaum

ins Gewicht. Sie erstreckte sich über mehrere Tage, in denen der Komet und der Kometenschweif in der nächsten Nähe der Erde waren. Thomson konnte zweimal, am 19. und am 21. Mai, einen starken Anstieg der Zerstreuung feststellen. Während die normalen Ladungsverluste in seinem luftdicht abgeschlossenen Gefäß durch 22 Ionen bedingt waren, fand er am 19. Mai während dreier Stunden einen Anstieg auf 73 und am 21. Mai während $1^1/_2$ Stunden gar auf 95 Ionen. Als einziger Beobachtung über das Verhalten der durchdringenden Strahlen in jener Zeit ist ihr nicht allzuviel Bedeutung beizumessen, zumal bei der leicht Störungen ausgesetzten Versuchsanordnung Thomsons, der mit einem Quadrantenelektrometer arbeitete.

Die Versuche Wulfs und Wrights scheinen also darauf hin zu weisen, daß über den Kontinenten die Hauptstrahlungsquelle im Boden zu suchen ist und nicht in der Atmosphäre. Man könnte nun noch fragen, ob nicht, wie über dem Ozean, so auch über dem Land die aus der Atmosphäre niedergeschlagenen Induktionen durch ihre γ-Strahlung die Quelle der durchdringenden Strahlung darstellen, oder ob die Strahlung doch aus dem Innern kommt. Auch in dieser Frage kann die Entscheidung durch passend gewählte Versuchsanordnung herbeigeführt werden.

Die auf der Erdoberfläche niedergeschlagenen Induktionen als γ-Strahlenquelle.

Wulf gelangte bei Wiederholung eines Cookeschen Versuches zu einem anderen Resultat als sein Vorgänger. Er ließ auf einer Wiese die Rasendecke mit den auflagernden Induktionen wegnehmen und ein Loch graben, in das der Apparat hineingesenkt und obendrein noch mit 20 cm des Bodenmaterials bedeckt werden konnte. Wären die entfernten Induktionen eine Hauptquelle für die γ-Strahlung, so müßte die Ionenzahl weit herabgesetzt erscheinen. Statt dessen ergaben sich weit höhere Ionenzahlen im Boden als auf dem Boden. Die Differenz der Mittelwerte betrug 4,5 Ionen. Die Wände eines Gebäudes sowie ein Hügel in 40 m Entfernung bewirken hier eine Verwischung der Resultate. Denn wenn die Strahlung nur aus dem Boden kommt, muß der eingegrabene Apparat, der auch oben mit 20 cm Boden bedeckt war, eine doppelt so starke Zerstreuung zeigen als der nichteingegrabene. Ein unter besseren Bedingungen unternommener Versuch zeigte denn auch eine Differenz der Mittelwerte von 5,7 Ionen. — Es möge noch angeführt werden, daß Wulf aus diesen Zahlen einen Höchstwert für den Anteil der induzierten Aktivität an der Ionisation folgendermaßen berechnete:

Bezeichnen wir mit x den Anteil des Bodens, mit y den der Induktionen an der Ionisation in einem geschlossenen Gefäß, und beachten wir, daß bei dem Wulfschen Gefäß nur 42 Proz. der beobachteten Ionenzahlen auf Kosten der durchdringenden Strahlung zu setzen sind. Die über dem Boden beobachtete Ionisation ergibt also im Mittel 7,3 Ionen, die durch x und y bedingt sind. Umgekehrt geben die Beobachtungen im Boden eine Zerstreuung, die 5,7 Ionen mehr liefert und die doppelte Bodenstrahlung darstellt. Es ist demnach

$$x + y = 7{,}3$$
$$2x = 13$$
$$x = 6{,}5$$
$$y = 0{,}8$$

Aus zwei Gründen ist der hier gefundene Wert ein Maximalwert. Zunächst kann man nach Wulf annehmen, daß beim Umgraben der Bodenanteil, den man dann über den Apparat deckte, einen Teil seiner Aktivität verloren hat, etwa dadurch, daß ein Teil der unter normalen Verhältnissen in ihm verbliebenen Emanation entwich und ihre Zerfallsprodukte nicht mehr wirken konnten. Dies bedingte eine Korrektur, die den Wert von $2x$ und also auch von x erhöhte. Sodann lag die Wiese etwas vertieft. Neben der von der Ebene ausgehenden Strahlung mit ihrem Induktionsanteil konnten demnach auch noch Seitenstrahlungen von den Böschungen wirken. Dies erforderte somit eine Korrektur, die den angeführten Zahlenwert von $x + y$ erniedrigte. Beide Korrekturen wirken im gleichen Sinn und setzen den Wert von $y = 0{,}8$ herab.

Daß nicht die Induktionen den Hauptanteil an der Strahlung bewirken, beweist auch folgender Versuch: Auf der Wiese fand sich ein Kreideblock der inaktiven Maastrichter Kreide, dessen Oberfläche unberührt war. Die Flächendichte der Induktionen auf ihm entsprach mithin völlig der, wie sie sonst auf der Wiese beobachtet wurde, die Strahlung aber zeigte sich über ihm um 2,8 Ionen geringer als über einem ganz in der Nähe befindlichen kleinen Hügel. Die Induktionen auf der Erdoberfläche scheinen also höchstens einen geringen Bruchteil der Ionisierung zu bewirken.

Ist die Aktivität des Bodens primärer oder sekundärer Natur?

Nun kann die Aktivität des Bodens durch zwei Ursachen bedingt sein: Entweder der Boden ist selbst aktiv, oder er ist durch die

Zerfallsprodukte der Emanationen, die aus den tieferen Schichten heraufgewandert sind, aktiv geworden. Die Gegenwart der *Th*-Emanation über dem Boden ließ freilich diese Möglichkeit schon ziemlich unwahrscheinlich erscheinen. Denn zufolge der kurzen Lebenszeit konnte sie nur aus den obersten Schichten stammen. Anders wäre es freilich mit der weit langsamer zerfallenden *Ra*-Emanation gewesen. Wollte man jedoch nicht für das *Ra* ganz andere Verhältnisse als für das *Th* konstruieren, so lag schon von vornherein die Annahme einer primären Radioaktivität viel näher. Die wiederum von Wulf angestellte experimentelle Prüfung gestaltet sich sehr einfach. Man muß offenbar nur eine größere Bodenmenge den Einflüssen entziehen, die ihr immer neue Emanationen zuführen können, also insbesondere die Bodenatmung unterbinden. So füllte Wulf einen großen Betonzylinder von 10 cm Wandstärke mit Bodenmaterial; ein zweiter Zylinder blieb leer, und beobachtet wurde nun 41 Tage lang, indem man den Apparat bald in den gefüllten, bald in den leeren Zylinder stellte. Je zwei Beobachtungen in dem gefüllten Zylinder wurden durch drei im leeren eingeschlossen. Es ergab sich durchaus keine Abnahme der Aktivität der Bodenprobe, doch blieben die über ihr erhaltenen Ionenzahlen auch nicht konstant, sondern schwankten beständig auf und ab. Es ist demnach aus dieser Stichprobe zu schließen, daß der Boden primär aktiv ist durch radioaktive Mineralien in ihm. Die Frage nach der Ursache der Schwankungen und den sie bedingenden Faktoren soll uns nunmehr beschäftigen.

Variationen der Intensität der durchdringenden Strahlung an einem Ort. Ihr Zusammenhang mit Emanationsaustritt, Induktionsgehalt der Atmosphäre sowie anderen luftelektrischen und meteorologischen Faktoren.

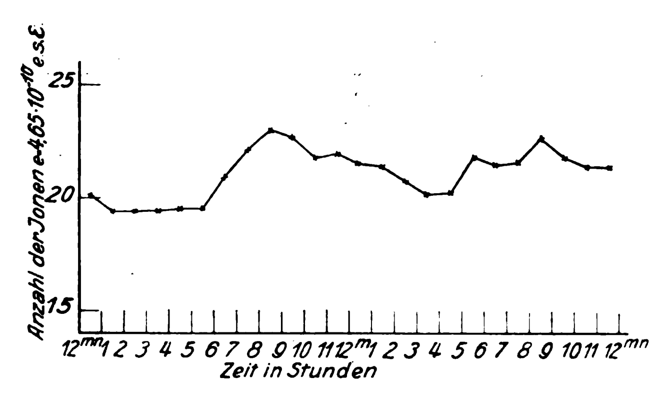
Eine an einem Orte vorgenommene Bestimmung sämtlicher Elemente ist leider bis jetzt noch nicht angestellt, und doch wäre eine möglichst umfassende Beobachtungsreihe für das Problem der in einem Gefäße beobachteten Ionisierung von großer Bedeutung. Neben einigen gelegentlichen Beobachtungen Wulfs (Phys. Ztschr. **9**, 907, 1908), Gockels (Phys. Ztschr. **9**, 907, 1908), Wrights (Phil. Mag. **17**, 1909), Clines (Phys. Rev. **30**, 1910), Maches und Rimmers (Phys. Ztschr. **7**, 617, 1906), Strongs (Am. Phys. Soc. **27**, 1909), Pacinis (Rend. Acc. Linc. **18**, 1909) und von Bergwitz (l. c.) hat zuletzt Mache (Sitzungsb. d. Kaiserl. Akad. d. W. in Wien, Math.-naturw. Kl. Bd. CXIX IIa, Jan. 1910) eine größere Beobachtungsreihe veröffentlicht, die von dem

1. Oktober 1907 bis zum 15. Oktober 1908 sich erstreckend, neben der jährlichen und täglichen Periode noch den Einfluß der Windstärke und Windrichtung, des Luftdrucks und der Luftdruckänderung, der Niederschläge und schließlich noch des Potentialgefälles auf die Strahlung untersucht. Die Beobachtungsstation lag in dem nach zwei Seiten offenen Hofe des Instituts für kosmische Physik zu Innsbruck. Eine absolute Bestimmung des Gehaltes der Luft an radioaktiven Induktionen und ihrer Abhängigkeit von Luftdruckschwankung und Temperatur, von relativer Feuchtigkeit, Bewölkung und Niederschlägen, ferner von Windrichtung und Windstärke liegt vor von V. F. Heß, der auf einer Donauaue südlich von Wien arbeitete, während Mitte Juli bis zum Oktober 1909 (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. W. in Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. CXIX IIa, Februar 1910). Unter Beschränkung auf die qualitative Seite sollen auch noch die Ergebnisse anderer Forscher herangezogen werden (vgl. Mache und v. Schweidler, Atm. El., Braunschw. 1909).

Mache beobachtete die Zerstreuung in einem nicht luftdicht abgeschlossenen Kasten aus dünnstem Zinkblech von 174 cbm Inhalt, der 2 m über dem Erdboden angebracht war. Er maß die Zeit A, in der die Elektrodenspannung sich um 8 V. verringerte und gibt nun seine Resultate in relativem Maß auf $\frac{10000}{A}$, als Einheit bezogen, an. Die Strahlungsmessungen sind um 8^h a. m., 2^h p. m. und 8^h p. m. ausgeführt, dagegen sind die meteorologischen Elemente um 7^h a. m., 2^h p. m. und 9^h p. m. abgelesen, was jedoch kaum ins Gewicht fällt.

Wenden wir uns nun zu den vereinzelten Beobachtungen der oben erwähnten Forscher, so ist zunächst ein Resultat hervorzuheben. In geschlossenen Räumen ist eine periodische Änderung, wenn überhaupt vorhanden, so doch weit geringer als im Freien. So konnte Wright (Phil. Mag. **17**, 1909) im Zimmer überhaupt keine tägliche Periode feststellen. Auch Bergwitz fand im Zimmer keine tägliche Periode, Cline (Phys. Rev. **30**, 1910) sogar auch dann nicht, wenn er den Apparat im Freien unter einer Säulenhalle aufstellte, deren Dach direkt über dem Apparat eine Öffnung hatte. Dieser negative Befund erscheint sehr merkwürdig, denn Gockel (Phys. Ztschr. **10**, 1909) fand am geöffneten Zimmerfenster die Periode bereits deutlich ausgeprägt, ebenso Bergwitz. Zu berücksichtigen ist freilich, daß Cline und Wright in den Wintermonaten ihre Versuche anstellten, für die Wulf ein allmähliches Verschwinden der Periode feststellte — ein Resultat,

das umgekehrt von Gockel wieder nicht bestätigt wurde —, und daß nach Bergwitz von einer täglichen Periode überhaupt nur bei ganz klarem Wetter die Rede sein kann. Die tägliche Periode, wie sie Wulf nur an ganz schönen Tagen im Oktober gefunden hatte, zeigt die folgende Kurve:



Mittelwert 21,7 min. 19,4, 1—2 a. m.
max. 23,0, 8—9 a. m.

Fig. 1.

Die Zahlen stellen die überhaupt beobachteten Ionenzahlen in dem Wulfschen Zinkzylinder dar. Aus den korrigierten Daten Wulfs (Phys. Ztschr. 11, 811—813, 1910), der von den in Valkenburg beobachteten mittleren Ionenzahlen 22,25 [bezogen auf $e = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.] schließt, daß etwa 10 Ionen auf die durchdringende Strahlung zu setzen sind, folgt, daß er einen Ionengehalt von etwa 12,25 oder — auf $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. bezogen — von 9 Ionen, als in seinem Apparat durch radioaktive Verunreinigungen bedingt, ansieht. Zieht man diese Zahl von den obigen ab, so ergibt sich der Mittelwert zu 12,7 Ionen; die Differenz zwischen dem Maximalwert und Minimalwert ist natürlich wieder $= 3{,}6$ oder die Schwankung beträgt ca. 30 Proz. des Mittelwertes der durch die durchdringende Strahlung bedingten Ionisation.

Ich führe diese Zahlen hier an, um später einen Vergleich mit den von Bergwitz gegebenen zu ermöglichen. Er hatte die Strahlung auf freiem Feld und auf dem Andreaskirchturm beobachtet. Beide Kurven zeigen etwa den gleichen allgemeinen Gang, weichen jedoch insofern voneinander ab, als die „Amplitude der Kurve, die aus den Werten der Ionisation“ auf dem Dache des Andreaskirchturmes er-

halten wurde, „größer und regelmäßiger ist, als die auf dem freien Felde gewonnene". Bergwitz sieht die Variationen „als Folge des in der Luft und in der Umgebung des Apparates befindlichen variierenden Gehaltes an radioaktiven Induktionen" an und scheint dabei unter den Induktionen, die in der „Umgebung" des Meßgefäßes sich vorfinden, die auf dem Boden des Standortes und in der Nachbarschaft aus der Atmosphäre niedergeschlagenen Induktionen zu verstehen. Es soll sich dann eben auf dem Dache als einem dem Erdfeld gut exponierten Konduktor der Einfluß der Induktionen reiner bemerkbar machen, zumal die durchdringende Bodenstrahlung hier stärker abgeschirmt ist. Er berechnet dann die prozentualen Schwankungen be-

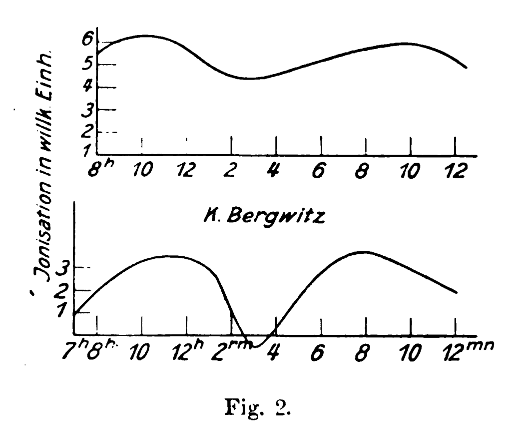


Fig. 2.

züglich des Maximalwertes auf etwa 10 Proz. für die Feldkurve und etwa 20 Proz. für die Kurve auf dem Andreaskirchturm.

Über dem Meere erhielten Simpson und Wright (l. c.) keinerlei Andeutung einer täglichen Periode. Die Ionenzahlen schwanken unregelmäßig zwischen 5,9 und 6,7 bzw. zwischen 6,1 und 7,0. Da ca. 4 Ionen durch andere Ursachen bedingt sein sollen, so beträgt die Schwankung etwa 28 Proz. des Maximalwertes der durchdringenden Strahlung über dem Meere.

Wenden wir uns wieder zu den Angaben Wulfs. Er fand, daß mit der fortschreitenden Jahreszeit die Mittagsdepression in der täglichen Periode mehr und mehr verschwand. Betrug ihre Amplitude bei der angeführten Kurve vom 12.—15. Oktober 10 Proz. des maximalen Wertes, so war sie im November auf 4,5 Proz. herabgesunken. Das Vormittagsmaximum hatte sich auf 10—11^h verschoben,

die Vormittagsamplitude war von 16 auf 21 Proz. gestiegen, also verhielt sich, wie Wulf bemerkt, völlig dem Potentialgefälle entsprechend. Gockel allerdings fand den Zusammenhang bei weitem nicht so scharf ausgeprägt. Wulf erhielt jedenfalls zwei Maxima und Minima und befindet sich soweit in Übereinstimmung mit Pacini (Rend. Acc. Lincei 18, 1909), der die Zeiten der Maxima zwischen 2—3 a. m. sowie um 9—10 p. m., die Zeiten der Minima zwischen 7—8 a. m. und 12—1 p. m. fand. Auch Wood und Campbell (Phil. Mag. 12, 1907, Nature 16. April 1906) erhielten eine doppelte Periode, mit Maximis zwischen 8—10 a. m. und 10 p.—1 a., Minimis um 2 p. m. und 4 a. m.

Jährliche Periode der Strahlung.

Zunächst wenden wir uns zu der jährlichen Periode der durchdringenden Strahlung, wie sie aus den Beobachtungen Maches sich ergibt, und beachten auch die jährliche Periode des Potentialgefälles.

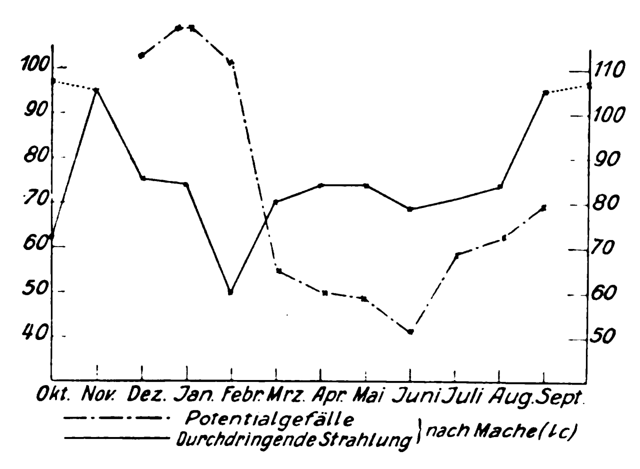


Fig. 3.

Wir finden ein ausgeprägtes Maximum im Herbst. Der Oktoberwert scheint herauszufallen, jedoch ist dies durch den Einfluß einer langen Föhnwindperiode bedingt. Der punktierte Teil der Kurve, wie er aus den föhnfreien Tagen des Oktober 1907 und der ersten Hälfte des Oktober 1908 gewonnen wurde, ordnet sich besser dem allgemeinen Gange ein. Das Minimum im Februar ist wahrscheinlich durch lang-

dauernde Schneefälle und hohe Schneedecke verursacht. Im Juni zeigt sich ein zweites Minimum.

Die Beobachtungen von Heß über den Induktionsgehalt erstrecken sich nicht über genügend lange Zeit, als daß man ein Urteil über den jährlichen Verlauf abgeben könnte.

Aus den Beobachtungen von Endrös ist zu entnehmen, daß die aus dem Erdboden austretende Emanationsmenge von Dezember bis Juni ständig wächst, dabei scheint der April ein besonderes Maximum aufzuweisen. Gestützt werden die Endrösschen Registrierungen durch die Beobachtungen Jaufmanns (Beob. d. meteor. Stat. im Kgr. Bayern Bd. 29, S. C. 30, 1907), der auf der Zugspitze durch Drahtaktivierungen ein ziemlich gleichmäßiges Wachsen der Emanationsmengen von Januar bis August festgestellt hat.

Der jährliche Gang des Potentialgefälles läßt keinerlei Beziehung zu dem Gange der durchdringenden Strahlung erkennen. Von einem Maximum in den Wintermonaten sinkt er zu einem Minimum im Juni, entspricht also in Innsbruck völlig dem auch an anderen Orten beobachteten Gang.

Endrös erinnert noch an folgendes. Wenn man annimmt, die aus dem Erdboden austretende Emanation bedinge die Ionisation der Atmosphäre, so muß die elektrische Zerstreuung einen ganz analogen Verlauf zeigen, was man auch bei einer Reihe von Beobachtungen bestätigt findet. Wenn man die durchdringende Strahlung als Hauptionisator ansieht, dann müssen sich deren Eigentümlichkeiten in gleicher Weise bei den Zerstreuungsbeobachtungen finden und, größere Reichhaltigkeit des Materials vorausgesetzt, müßte die mehr oder minder gute Übereinstimmung der Emanationsbeobachtungen oder der Periode der durchdringenden Strahlung mit der der Zerstreuung oder den Ionenzahlen eine Stütze für oder gegen eine bestimmte Annahme geben. Jedoch führt dieser Weg zu keiner Entscheidung zwischen den beiden Theorien, wonach die durchdringende Strahlung oder die Emanationen die wesentlichere Rolle bei der Ionisation der freien Atmosphäre spielen soll. Die Zusammenstellung erweist vielmehr nur die Richtigkeit der Ebertschen Hypothese, daß die Schwankungen der durchdringenden Strahlung über dem Erdboden auf die Verlagerung induktionsreicher Bodenluft zurückzuführen sind, worauf ich noch zurückkomme. Im Hinblick auf die Machesche Jahreskurve der durchdringenden Strahlung erscheint mir jedoch der Hinweis auf E. Mazelle (Meteorol. Ztschr. XXII, 1905) bemerkenswert, der aus dem Verhalten der Aprilwerte auf eine doppelte jährliche Periode der Zerstreuung mit je

einem Maximum im April und September und je einem Minimum im Februar und Juni schließt. Dieser Gang der Zerstreuung — andere Orte zeigen allerdings auch nur eine einfache Periode — würde dem Gang der Intensität der durchdringenden Strahlung, wenigstens soweit man aus der ja nur aus Beobachtungen eines Jahres gewonnenen Kurve Maches allgemeinere Schlüsse ziehen darf, vollständig entsprechen. —

Gockel findet für den Ionengehalt ein wenig scharf ausgeprägtes Sommermaximum (Juni—Oktober) und ein Minimum im Winter, während Simpson im Herbst ein Maximum, im Frühjahr ein Minimum findet, was sich im allgemeinen wieder mit dem Gang der durchdringenden Strahlung deckt.

Täglicher Gang der durchdringenden Strahlung.

Wenden wir uns nun zu dem täglichen Gang, so erscheint auch in den Daten Maches die doppelte tägliche Periode der durchdringenden Strahlung mit einem ausgesprochenen Maximum in den Morgenstunden und einem schwach angedeuteten Maximum in den Abendstunden. Das Nachmittagsmaximum, in den Monaten April bis August noch ziemlich deutlich, verschwindet wieder mehr in der Zeit vom September—Januar, ohne jedoch diese Änderungen so scharf ausgesprochen zu zeigen, wie sie Wulf gefunden hatte. Der Abendwert ist in 8 Monaten des Jahres und im Jahresmittel höher als der Wert um 2^h nachmittags.

Der tägliche Gang des Potentialgefälles läßt zunächst gar keinen Zusammenhang mit dem der durchdringenden Strahlung erkennen. Ein Minimum liegt in den ersten Stunden nach Mitternacht, und kurz in dem Abendtermin wird das Maximum erreicht. Die an anderen Orten beobachtete halbtägige Welle erscheint nach Mache im Sommer schwach angedeutet.

Durch die Strömung der Induktionen unter dem Einfluß des Potentialgefälles an den Erdboden läßt sich demnach das hohe Morgenmaximum nicht erklären, vielleicht jedoch daraus, daß die geringe Luftzirkulation während der Nacht in dem Taleinschnitt eine Anreicherung der aus dem Boden austretenden Emanation in den untersten Schichten der Atmosphäre zuläßt und dadurch auch die Dichte der in der Luft und den obersten Bodenschichten vorhandenen radioaktiven Induktionen über den normalen Tagesbetrag steigert. Dazu kommt noch, daß nach den Beobachtungen Eberts und Endrös' in den Nacht-

stunden ein besonders starkes Austreten der Bodenemanationen stattfindet.

Im übrigen zeigt der Emanationsaustritt eine doppelte tägliche Periode mit einem Minimum kurz vor Sonnenaufgang und einem zweiten in den Nachmittagsstunden. Ein sekundäres Maximum schiebt sich nach Endrös um Mittag ein. Sonst liegen die Maxima kurz nach Sonnenaufgang und nach Sonnenuntergang. Es ist in bezug auf die Form der Kurven zwischen Sommer- und Wintertypus zu unterscheiden. Der Anstieg zu dem Abendmaximum beginnt in den Sommermonaten früher als in den Wintermonaten, ist jedoch weniger steil.

Wiederum weist Endrös in seiner Dissertation darauf hin, daß Messungen Dickes (Terr. Magn. und Atm. Elektr. XI, 1906) über den Gehalt der Atmosphäre an radioaktiven Emanationen mittels der Methode der Drahtaktivierung genau dasselbe Resultat ergaben, wie das seinige, daß auch Zerstreuungsmessungen anderer Beobachter dasselbe Bild für die Tageskurve liefern.

Betrachten wir die von Heß erhaltene tägliche Periode des Induktionsgehaltes, so finden wir das Morgenmaximum wieder; ein zweites in den Nachmittagsstunden ist vielleicht noch angedeutet, jedoch der Abendanstieg fehlt, was hier auf lokale Verhältnisse — Nebelbildung auf der Donauinsel am Abend — zurückzuführen ist.

Die tägliche Periode der Ionenzahlen zeigt ein sowohl mit dem Beobachtungsort als auch mit der Jahreszeit wechselndes Bild und kann hier nicht herangezogen werden. Die Zerstreuung zeigt dagegen wieder bei den verschiedenen Beobachtern eine bessere Andeutung einer täglichen Periode. Ein Maximum liegt in den Mittagsstunden und nachts, ein Minimum am Morgen und Abend.

Infolge des Fehlens längerer fortdauernder Registrierungen der durchdringenden Strahlung läßt sich eine in Einzelheiten gehende Vergleichung ihres täglichen Verlaufes mit dem des Emanationsaustrittes und Induktionsgehaltes nicht durchführen.

Fassen wir das zusammen, was wir über jährliche und tägliche Periode der durchdringenden Strahlung aus den vorstehenden Zusammenstellungen entnehmen können, so ergibt sich folgendes: Der jährliche Verlauf der durchdringenden Strahlung zeigt, wofern die Verhältnisse eines Jahres allgemeine Schlüsse zulassen, eine doppelte Periode mit einem Maximum im Frühjahr (April—Mai), das weniger deutlich ausgeprägt ist wie das zweite, in den Herbstmonaten (September—Oktober) gelegene. Die Minima liegen im Februar und Juni.

Ein analoges Verhalten zeigen nach Endrös, Ebert und Jaufmann die aus dem Boden austretenden Emanationsmengen, deren Betrag vom Dezember bzw. Januar—Juni ständig wächst; für die jährliche Periode der Zerstreuung, die ja durch die dem Erdboden entquellenden Emanationsmengen und deren Zerfallsprodukte in der Atmosphäre, sowie durch die durchdringende Strahlung der Stoffe im Erdboden bedingt ist, hat Mazelle ganz denselben Verlauf gefunden, wie ihn Mache für die durchdringende Strahlung fand. (Gerade in Innsbruck zeigt jedoch die Leitfähigkeit nach Czermak einen anderen Gang und hat im Juli das Maximum, während im Juni die Strahlung ein Minimum aufweist.)

Der tägliche Verlauf der durchdringenden Strahlung zeigt in der freien Atmosphäre ebenfalls eine doppelte Periode mit einem sehr stark ausgeprägten Morgenmaximum, einem Minimum in den ersten Nachmittagsstunden und einem wenigstens in den Sommermonaten schärfer ausgesprochenen zweiten Maximum am Abend.

Im großen und ganzen entspricht der tägliche Gang des Emanationsaustrittes und des Induktionsgehaltes wiederum diesem Verlauf der durchdringenden Strahlung. Will man noch die von anderen Forschern erhaltenen Zerstreuungsbeobachtungen heranziehen, so zeigt deren täglicher Gang einen spiegelbildlichen Verlauf zur durchdringenden Strahlung.

Wenden wir uns nun zu der Frage, ob und in welcher Weise meteorologische Verhältnisse von Einfluß sind auf diejenigen Faktoren, die die durchdringende Strahlung bewirken. Wir betrachten zunächst den Zusammenhang zwischen

Windstärke und Strahlung.

Für das Verständnis des Windeinflusses auf die durchdringende Strahlung ist es notwendig, diejenigen Tage auszusondern, die zu Komplikationen Anlaß geben könnten. So trennt Mache die föhnfreien Tage von denjenigen, bei denen infolge des Föhnwindes abnorme Verhältnisse herrschen. In der Tat zeigt die durchdringende Strahlung auch ein ganz anderes Verhalten in den beiden Fällen. Betrachten wir zunächst die Föhntage, so zeigt, wie die angegebenen Zahlen lehren, die Strahlungsintensität mit wachsender Windstärke eine ausgesprochene Abnahme.

Windstärke	1	2	3	4	5
Strahlung	70	68	62	54	47

Mache (Atmosph. Elektr.) führt zur Erklärung dieser Tatsache die Entstehung des Föhnwindes ins Feld. Die Föhnluft an der Luvseite des Gebirges aufsteigend, durch Niederschläge sich von den Induktionen befreiend, trifft bereits nach einer halben Stunde in Innsbruck ein, also in einer Zeit, in der sich die Induktionen erst zum Teil regeneriert haben, und zwar wird dieser Regenerationsprozeß um so weniger weit vorgeschritten sein, je höher die Geschwindigkeit ist, mit der der Wind aus seinem Entstehungsgebiet anlangt, d. h. je größer die Windstärke ist.

Ziehen wir andere Beobachtungen heran, so hat Endrös bei Föhncharakter ein bedeutend verstärktes Austreten der Emanation aus dem Boden beobachtet und glaubt, dies auf die Saugwirkung des lebhaft wehenden Windes setzen zu dürfen. Wenn Jaufmann, Gockel und Saake stark erhöhte Werte der Aktivierungszahlen auf einem Drahte erhalten haben, so braucht dies nicht notwendig auf dem größeren Induktionsgehalt zu beruhen, da einmal die bei Wind an den Draht gelangenden Luftmassen weit größere sind, als unter normalen Verhältnissen, andererseits der Wirkungsbereich des Drahtes zufolge der durch die geringe Feuchtigkeit und Luftreinheit bedingten geringen Anzahl von Molionen über das normale Maß erhöht ist. Ganz dasselbe gilt natürlich auch für die bei Föhn stark erhöhten Zerstreuungswerte. Immerhin mag auch außerdem noch in Betracht kommen, worauf Gockel hinweist, daß die gesteigerte Aktivität bedingt ist durch die Emanation, die der auf der einen Gebirgsseite aufsteigende, auf der anderen Seite abstürzende Luftstrom ansaugt und mit herabführt; solange die durch den Regen entfernten Induktionen sich noch nicht regenerieren konnten, kann für die durchdringende Strahlung die nur α-strahlende Emanation nicht in Betracht kommen.

Sehen wir von diesen abnormen Windverhältnissen ab, so ergibt sich ein anderer Zusammenhang zwischen Windstärke und Strahlung. An föhnfreien Tagen wurden folgende Zahlen erhalten:

Windstärke	0—1	2	3
Strahlung	72	71	86

Es ergibt sich also, daß schwacher Wind eine Abnahme, starker eine Zunahme der Strahlung bewirkt. — Ein anderes Resultat dagegen erhielt Wulf (Phys. Ztschr. 11, 811, 1910) während der viertägigen Beobachtung auf dem Eiffelturm. Windstärke und Strahlung zeigten einen ausgesprochenen spiegelbildlichen Verlauf für Windstärken, die zwischen 3—8 m/sec liegen, also etwa zwischen 2 und 3 der 10 teiligen Skala,

die Mache benutzte. Auch Gockel konstatierte in Freiburg, daß die durchdringende Strahlung bei starkem Winde abnahm.

Daß zufolge der Saugwirkung des Windes der Emanationsaustritt aus dem Boden mit wachsender Windstärke wächst, ist schon gesagt worden, ebenso, daß Drahtaktivierungen nur mit Vorsicht heranzuziehen sind. Etwas anders steht es in dieser Beziehung mit den von Heß durch die Aspirationsmethode erhaltenen Resultaten, insofern, als die Luftmengen hier unabhängig von der Windstärke sind. Auch er findet mit wachsender Windgeschwindigkeit eine Erhöhung des Induktionsgehaltes, dagegen bei Windstille sehr niedrige Werte. Der Alluvialboden ist eben an sich ziemlich radiumarm, außerdem findet sich bereits in 2,7 m der Grundwasserspiegel, so daß die Schichten, die emanieren könnten, nur sehr gering sind. So scheint hier die Erhöhung des Induktionsgehaltes bedingt zu sein durch Luft, die sich an entfernteren Orten mit Emanationen angereichert hat und sie mitbringt, wenn nicht der Effekt wieder nur vorgespiegelt ist durch die mit größerer Windgeschwindigkeit meist verknüpfte größere Reinheit der Luft und die dadurch bedingte erhöhte Beweglichkeit der Induktionen, worauf auch Heß hinweist.

Ein Zusammenhang des Potentialgefälles mit der Windstärke hat sich nicht gefunden, doch mag darauf hingewiesen werden, daß das Potentialgefälle um so geringer ist, je größer die Luftreinheit ist. Der Anstieg der Zerstreuung bei erhöhter Windstärke ist wieder auf die größere Zahl der wirksamen Luftionen zurückzuführen, während direkte Beobachtungen über eine Abhängigkeit der Ionenzahl von der Windstärke nicht vorzuliegen scheinen, abgesehen von den Angaben Simpsons und Wrights, die bei höherer Windgeschwindigkeit die Ionisation herabgesetzt fanden, wohl zufolge der zerstäubten Wasserteilchen.

Den Zusammenhang der anderen besprochenen Faktoren mit der Windrichtung zu besprechen, dürfte sich bei einer allgemeinen Betrachtung erübrigen, da hierbei nur lokale Verhältnisse mitwirken. Wir wenden uns nunmehr sofort zur Betrachtung des Zusammenhanges zwischen

Luftdruck und Strahlung.

Wir greifen hier zunächst zurück zu dem Wulfschen Versuch mit der in dem Betonzylinder eingeschlossenen Bodenmenge, der zuerst die Frage der Schwankungen der Strahlungsintensität aufwerfen ließ. Wulf ordnete sein Material, indem die Strahlungen zwischen 770 bis

765, 764—760 mm Luftdruck usw. zu einem Mittelwert vereinigt wurden und erhielt folgendes Resultat:

Luftdruck:	770—765	764—760	759—755	754—750
Strahlung:	3,3	3,6	4,0	4,1

Er findet also eine ausgesprochene Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Luftdruck und befindet sich damit in Widerspruch mit den Resultaten Maches und anderer Beobachter. Wulf zieht jedoch die schon erwähnte Erklärung Eberts heran, so daß die Resultate sich vielleicht auf den Zusammenhang zwischen Änderungen des Luftdruckes und ihren Einfluß auf die Variationen der Strahlungsintensität beziehen sollen, womit die Diskrepanz aufgehoben wäre.

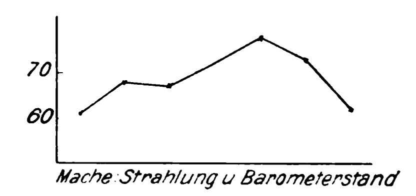


Fig. 4.

Jedenfalls konnte Mache, wie aus der angeführten Kurve hervorgeht, einen Einfluß des Barometerstandes auf die Intensität der durchdringenden Strahlungen nicht feststellen. Daß gerade bei tiefstem und höchstem Luftdruck die Strahlungswerte am kleinsten sind, findet seine Erklärung in der Tatsache, daß die Luftdruckextreme in die schneereichen Wintermonate fielen; wie Atmosphärilien die Strahlungsintensität beeinflussen, soll noch weiter unten besprochen werden. Auch die Wulfschen Beobachtungen auf dem Eiffelturm zeigen keine Abhängigkeit der Strahlung von dem Stande des Luftdruckes. Simpson und Wright dagegen finden bei tiefem Luftdruck höhere Strahlungswerte.

Bei den Endrösschen Daten läßt sich mit Deutlichkeit eine Abhängigkeit des Emanationsaustrittes aus dem Boden von dem Stande des Luftdruckes nicht ableiten. Ebensowenig zeigen die im folgenden wiedergegebenen Induktionszahlen Heß' eine solche Abhängigkeit.

Barometerstand	Mittl. Induktionsgehalt		Zahl der Beob.
741—744	4,07	3,95	13
744—747	3,89		25
747—750	3,48	3,60	41
750—754	3,86		18

Bildet man die Mittel für die Barometerstände 741—747 und 747 bis 750, so erscheinen die ersten Daten etwas höher. Im allgemeinen ist ein ausgesprochener Zusammenhang der durchdringenden Strahlung, des Emanationsaustritts und Induktionsgehalts mit dem Barometerstande nicht vorhanden. Ein ganz anderes Bild dagegen ergibt sich, wenn wir nach einem Zusammenhang zwischen Luftdruckänderung und diesen Faktoren suchen.

Luftdruckschwankungen und Strahlung.

Ebert und Kurz (Phys. Ztschr. **10**, 1909) haben darauf hingewiesen, daß bei steigendem Luftdruck die Emanation des Bodens durch die in die Erdkruste eintretende Außenluft in tiefere Schichten zurückgedrängt werde, daß dann die Strahlen ihrer Zerfallsprodukte eine größere Erdschicht durchdringen müßten und somit steigender Luftdruck eine Verminderung der Intensität der durchdringenden Strahlung zur Folge haben müsse.

Wenn Wulf diesen Gedanken zur Erklärung der von ihm in dem Tonzylinder beobachteten Schwankungen heranzieht, so müßte er wohl konsequent seine Zahlen nicht auf den absoluten Stand des Luftdrucks, sondern auf die Luftdruckschwankungen beziehen. Denn nehmen wir an, nach vorangegangenem Steigen sei die Luftdruckschwankung beendet, in den oberen Bodenschichten sei Ruhe eingetreten, so würden wohl zunächst die oberen Bodenschichten emanationsärmer und somit auch ärmer an γ-strahlenden Induktionen sein. Doch der sofort einsetzende Diffusionsstrom wird bald das normale „Induktionsgefälle" im Boden wieder hergestellt haben, so daß ein Grund für eine Abhängigkeit der durchdringenden Strahlung von dem absoluten Stand des Barometers nicht abzusehen ist. — Die von Wulf auf dem Eiffelturm angestellten Beobachtungen sind zu gering an Zahl, um einen allgemeinen Schluß zuzulassen. Das Barometer sank schon vom ersten Beobachtungstage an. Die Strahlung zeigte am ersten Tage ein Maximum, am zweiten ein Minimum und nahm, nunmehr im Einklang mit der Ebertschen Hypothese, mit fallendem Luftdruck an den beiden letzten Beobachtungstagen fortwährend zu.

Wenden wir uns zu den Beobachtungen Maches, so zeigt das Gesamtmittel folgende Werte für die Strahlung:

steigend	fallend	stationär
58	72	75

Die bei steigendem Luftdruck erhaltenen Strahlungswerte sind insgesamt niedriger wie die bei fallendem Luftdruck und bei stationärem

Zustand erhaltenen Zahlen, und somit scheint alles in schönster Übereinstimmung mit der Ebertschen Theorie zu stehen. Trennt man aber die Werte für die beiden Jahreshälften November bis Mai inklusive, sowie Juni bis Oktober, so stellt sich das Bild anders:

	steigend	fallend	stationär
November—Mai	57	75	75
Juni—Oktober	74	73	73

Die Erklärung für dies doppelte Verhalten liegt nach Mache für die Winterperiode in der Schneebedeckung des Bodens [1]), die in Innsbruck lange anhält. Durch die poröse Schneedecke dringt die Emanation bei fallendem und stationärem Luftdruck leicht durch und setzt ihre Induktionen ab, so daß ihre Schirmwirkung gegen die Erdstrahlung verschwindet. Füllt sich bei steigendem Luftdruck der Schnee mit Außenluft, so bleibt die Schirmwirkung bestehen.

Daß sich in Innsbruck über schneefreiem Boden nicht dieselbe Abhängigkeit zeigte, wie man sie nach Ebert erwarten sollte, kann eine doppelte Ursache haben, wie Mache betont. Entweder verhindert das feste Bodengefüge im Hochgebirge das ausgesprochene Auftreten der Erscheinung, oder sie ist hier überdeckt durch den Einfluß des Regens, der am Nordabhange der Alpen häufig bei steigendem Luftdruck fällt und dadurch Anlaß zu Erscheinungen gibt, die später erörtert werden. Eine Durchsicht des Beobachtungsmaterials nach dieser Richtung durch Auswählen der niederschlagsfreien Tage ist leider nicht vorgenommen.

Wenden wir uns wieder zunächst zu dem Austritt der Bodenemanation und dem Induktionsgehalt, so lassen die von Endrös erhaltenen Kurven den von der Theorie geforderten spiegelbildlichen Verlauf von Emanationsaustritt und Luftdruckschwankungen nicht durchweg erkennen. Das sekundäre Maximum des Emanationsaustritts um Mittag fällt freilich zusammen mit dem Minimum der Kurve, die die Luftdruckschwankung darstellt, doch glaubt Endrös, die Übereinstimmung i. a. für zu gering halten zu müssen, als daß weitergehende Schlüsse auf Grund seiner Resultate berechtigt erschienen. Dagegen

1) Dies Verhalten des Schnees konnte ich im verflossenen Winter bestätigen. Eine dicke Schneehülle, mit der ich einen Zerstreuungszylinder umgab, zeigte an dem ersten Tage eine deutliche Schirmwirkung. Als ich indes am folgenden Tage — mittlerweile trat allmählich bei fallendem Luftdruck Tauwetter ein — mit einem noch dickeren Schneemantel den Versuch wiederholte, war von einer Absorption der äußeren Strahlung nichts mehr zu merken.

zeigen offenbar der tägliche Gang des Luftdrucks und des Emanationsaustritts eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Sie laufen einander ziemlich parallel, und diese Gleichmäßigkeit wird auch bei dem Übergang vom Winter zum Sommer nicht gestört, so daß nach Endrös die Vermutung wachgerufen wird, „daß beide Elemente (Emanationsaustritt und Luftdruck) in ihrem täglichen Gange durch dieselbe Ursache geregelt werden, nämlich durch Temperaturänderungen der unteren Luftschichten.“ Ich verweise auf die beigegebenen Kurven von Endrös.

Scharf ausgeprägt erscheinen jedoch wieder die Resultate, die Heß erhielt, dessen Daten ich in der folgenden Tabelle wiedergebe. $\frac{db}{dt}$, d. h. die Änderung des Barometerstandes in den der Messung

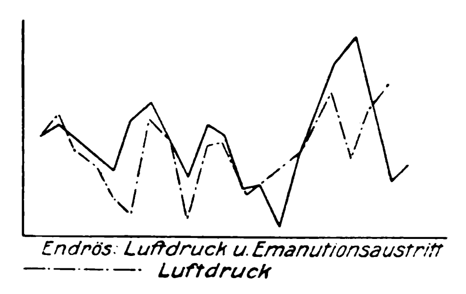


Fig. 5.

vorangehenden 12 Stunden, setzt bei fallendem Luftdruck den Induktionsgehalt stark in die Höhe, während sie ihn bei steigendem Drucke wesentlich erniedrigt.

Fallender Luftdruck.

Induktionsgehalt	$\frac{db}{dt} > 3{,}0$ mm	$\frac{db}{dt} = 1—3$ mm	$\frac{db}{dt} < 1$ mm
$\varepsilon \cdot 10^5$	4,67	4,17	4,01

Steigender Luftdruck.

Induktionsgehalt	$\frac{db}{dt} < 1$ mm	$\frac{db}{dt} = 1—3$ mm	$\frac{db}{dt} > 3$ mm
$\varepsilon \cdot 10^5$	3,94	3,03	2,34

Weit weniger ausgesprochen zeigte sich ein Einfluß auf den Ionengehalt; nur bei starken Gradienten sind die Ionenzahlen bei fallendem Luftdruck höher als bei steigendem. Dies Resultat steht in Einklang mit den Resultaten anderer Forscher, soweit Mache und v. Schweidler eine Übersicht über diese geben.

Die Halbtagswelle des Potentialgefälles, die wohl mit dem täglichen Gang des Luftdrucks einen Zusammenhang zeigt, ist in Innsbruck ja nur wenig ausgeprägt und kann deshalb hier übergangen werden. Ordnet man das gesamte vorhandene Material nach Luftdruckgruppen, so läßt sich nach den Bemerkungen Maches und v. Schweidlers ein deutlicher Zusammenhang kaum feststellen; es entsprechen hohen Werten des Luftdrucks hohe Werte des Potentialgefälles. — Auch Zerstreuungsbeobachtungen zeigen kaum einen erkennbaren Zusammenhang mit dem Luftdruck und seinen Schwankungen.

Einfluß der Temperatur.

Mache ordnet sein Material nicht nach diesem Gesichtspunkt; will man die Jahreskurve heranziehen, so scheinen niedrigen Werten der Temperatur hohe Werte der Strahlung zu entsprechen. Aus den Wulfschen Beobachtungen ergibt sich dagegen, daß durchdringende Strahlung und Temperatur einander völlig parallel gehen.

Nach Endrös zeigen der tägliche Gang des Emanationsaustritts und der Lufttemperatur keinerlei Zusammenhang. Dagegen ergibt sich bei dem Ordnen des Materials nach Tagesmitteln, daß ein Steigen der Temperatur i. a. mit einer Abnahme des austretenden Emanationsbetrages verbunden ist, was durch die mittels Drahtaktivierungen gewonnenen Resultate G. C. Simpsons bestätigt wird.

Wenn Wulf schreibt, das Ansteigen der Strahlung auf dem Eiffelturm mit der Temperatur dürfte dahin zu erklären sein, daß steigende Temperatur, also auch die aus dem Boden aufsteigende Luft, die Strahlung noch in der Höhe des Eiffelturms verstärkt, so scheint diese Erklärungsmöglichkeit nach den Resultaten von Endrös zweifelhaft. Im Gegensatz zu ihnen steht nun freilich wieder das Resultat der Induktionszählungen von Heß, wonach steigender Temperatur zunehmender Induktionsgehalt entspricht. Auch er glaubt die Ursache für die hohen Werte in der intensiven Insolation des Erdbodens erblicken zu dürfen.

Die Resultate würden jedenfalls durchsichtiger sich gestalten, wenn statt der Temperaturen der jeweilige Grad des Sonnenscheins angegeben würde. Endrös hat sein Material nach dieser Richtung geordnet und findet so den Einfluß der durch den Sonnenschein begünstigten Insolation sehr deutlich. Stets ist das Austreten der Emanation bei bedecktem Himmel geringer als bei Sonnenschein, dessen Fehlen oder Verspätung auch die Tageskurven deutlich beeinflußt. Eine dem Bedeckungsgrade entsprechende Abstufung konnte nicht festgestellt werden,

wohl aber ein deutlicher Zusammenhang mit der Wolkenform. Besonders die durch dynamische Abkühlung der aufsteigenden Luftmassen entstehenden Kumuli zeigen sich von stark erhöhtem Emanationsaustritt begleitet. — Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß das Potentialgefälle bei höherer Temperatur kleiner ist und die Zerstreuung im allgemeinen mit steigender Temperatur zunimmt, ein Zusammenhang, der jedoch nicht sehr scharf ausgeprägt ist im Gegensatz zu dem deutlichen Parallelismus zwischen Ionenzahl und Temperatur.

Einfluß der relativen Feuchtigkeit.

Auch hier ist das Material, soweit es die durchdringende Strahlung betrifft, nur sehr spärlich und beschränkt auf die Mitteilung Gockels (Phys. Ztschr. **11**, 280, 1910), daß er beim Durchstoßen einer Wolkenschicht während der ersten seiner drei Ballonfahrten ein Ansteigen der durchdringenden Strahlung auf den dreifachen Wert beobachten konnte, desgleichen in Freiburg bei Nebel stets sehr hohe Werte fand. Die Induktionen sollen als Kondensationskerne dienen und sich in der Nachbarschaft des Apparats anhäufen, wo ihre γ-Strahlung zur Wirksamkeit kommt. Die Angaben über die zweite Ballonfahrt (Phys. Ztschr. **12**, 595, 1911) lassen wiederum einen derartigen Einfluß des Nebels nicht erkennen.

Der Emanationsaustritt aus dem Boden sinkt dagegen bei Zunahme der relativen Feuchtigkeit. Bemerkenswert ist, daß Heß bei Nebel eine ganz beträchtliche Erhöhung der Induktionen über das Dreifache des normalen Betrages festzustellen vermochte, trotz der Verminderung des meßbaren Induktionsbetrages durch Adsorption von Nebelteilchen. Die von ihm gegebene Erklärung, daß Nebel und die mit ihm verbundene Stagnation der Luft eine starke Anreicherung der Induktionen in der Nähe der Erdoberfläche ermöglicht, erscheint zutreffend. Zerstreuungsbeobachtungen hat Heß nicht angestellt; sie zeigen im allgemeinen bei hohem Feuchtigkeitsgehalt ein Minimum. — Das Potentialgefälle wird bei Nebel im allgemeinen erhöht, jedoch liegen hier die Verhältnisse sehr kompliziert und sind noch ziemlich ungeklärt.

Einfluß der Niederschläge.

Mache konnte das hier von anderen Forschern gefundene Resultat, wonach Niederschläge die Strahlungsintensität erhöhen, bestätigen. Stellt man unter *a* die an den Tagen mit Niederschlägen selbst er-

haltenen Zahlen, unter *b* die an den Tagen danach erhaltenen und unter *c* die übrigen zusammen, so erhält man im Gesamtmittel folgendes Bild:

a	*b*	*c*
66	63	78

Die Strahlungsintensität an den Tagen mit Niederschlägen erscheint hier wenigstens gegenüber der an den Tagen danach herrschenden Intensität erhöht.

Wesentlich an Klarheit gewinnt das Bild, wenn wir hier wieder unterscheiden zwischen der Regenperiode, die die Monate Mai bis September umfaßt und der die Monate Oktober bis April umspannenden Schneeperiode.

	a	*b*	*c*
Mai—Sept.	78	72	75
Okt.—April	58	58	78

Die Regenperiode ergibt die Beziehung, wie man sie aus dem Verhalten der Kondensationskerne bildenden Induktionen erwarten konnte. Zur Erde herab gebracht aus Höhen, in denen ihre Strahlung für das Beobachtungsgefäß unwirksam oder geschwächt war, machen sie ihren Einfluß in einer Erhöhung der Strahlung über das normale Maß hinaus geltend und klingen langsam ab. Daß an den Tagen nach Regenfällen der Strahlungswert niedriger ist als sonst, mag neben der größeren Induktionsfreiheit auch daran liegen, daß ein Teil der Induktionen in den Erdkapillaren von dem einsickernden Wasser in die Tiefe geführt wird. — Die Erklärung der abweichenden Verhältnisse in der Schneeperiode des Jahres bietet keine Schwierigkeit. Hier überlagert eben der Schirmeffekt im Sinne einer Schwächung der Bodenstrahlung den entgegengesetzten Einfluß der herabgeführten Induktionen. Über der See erwies sich kein Zusammenhang zwischen der Ionisation in einem Zinkzylinder und Niederschlägen, was bei dem geringen Induktionsgehalt der Luft über dem Meere erklärlich ist.

In bezug auf das Verhalten der hier meist mit erörterten Faktoren genügt der Hinweis, daß Niederschläge, auch Tau, auf die Ionisation doppelt wirken können. Durch Vergrößerung der Feuchtigkeit vermindern sie den meßbaren Ionenbetrag, während sie durch die erhöhte γ-Strahlung der herabgerissenen Induktionen ihn auch im entgegengesetzten Sinn beeinflussen. Das Potentialgefälle zeigt bei Niederschlägen die mannigfachsten unregelmäßigen Störungen, da das Feld

dann durch die vier Summanden, Erd-, Luft-, Wolken- und Niederschlagselektrizität, beeinflußt wird.

Potentialgefälle und Strahlung.

Ließen die vorstehenden Zusammenstellungen den Einfluß des Potentialgefälles nicht deutlich hervortreten, so wird dies anders, wenn wir alle diejenigen Faktoren ausschalten, die das Gefälle selbst stören oder wo sein Einfluß aus anderen Gründen verdeckt ist. Auszuschließen sind demnach zunächst alle Tage mit Niederschlägen sowie mit hohem Bewölkungsgrad. Auch dann zeigt sich ein Einfluß nur verwischt, wie die folgenden Zahlen ergeben.

$\frac{\partial v}{\partial n}$	<60	60—90	90—120	120—150	>150
Mittel	78	76	80	87	83
Zahl d. Beob.	115	96	59	32	20

Es braucht dies zunächst noch nicht zu überraschen. Die Beobachtungen sind an den drei Terminen 8^h a, 2^h p und 8^h p. m., gewonnen. Gerade der Morgenwert der Strahlung zeigt, daß er wesentlich durch andere Faktoren als das Potentialgefälle beeinflußt ist. Lassen wir daher die Morgenwerte bei der Mittelbildung einfach weg, so dürfen wir wohl bessere Übereinstimmung erwarten und werden auch tatsächlich, wie die folgende Tabelle zeigt, hierin nicht getäuscht.

$\frac{\partial v}{\partial n}$	<60	60—90	90—120	120—150	>150
Mittel	68	71	79	86	82
Zahl d. Beob.	70	69	46	31	13

Endrös hat seine Beobachtungen ebenfalls nach einem Einfluß des Potentialgefälles durchforscht. Daß Induktionsströmungen selbst seine Versuchsanordnung störend beeinflußten, hält er für ausgeschlossen. Von dem Gedanken ausgehend, daß das gesteigerte Austreten der Emanation auch einen Überschuß von bereits in den Erdkapillaren gebildeten Ionen in die Atmosphäre fördern muß, und zwar von positiven, da die negativen ihre Ladung an den als Diaphragma wirkenden Boden abgeben, konnte ein wenigstens im groben paralleler Gang beider Elemente erwartet werden und wurde auch tatsächlich gefunden, trotzdem man freilich auch wieder umgekehrt hätte schließen können, daß die infolge des reichlicheren Emanationsaustritts erhöhte Leitfähigkeit der Luft das Potentialgefälle herabdrückte. Es mag dies hier immerhin bemerkt werden.

Daß die bei erhöhtem Potentialgefälle reichlicher zur Erde herabströmenden Induktionen tatsächlich eine Erhöhung der Strahlungsintensität bewirken, kommt also in dem Macheschen Beobachtungsmaterial ebenfalls wie in manchen Tageskurven Wulfs zum Ausdruck, zugleich ergibt sich aber auch, wie leicht der Einfluß des Potentialgefälles durch andere Faktoren verdeckt wird.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden dürfte die Darstellung der Abhängigkeit der durchdringenden Strahlung von den meteorologischen Faktoren, ihr jährlicher und täglicher Gang, so umfassend wie es nach dem bisher vorliegenden Material möglich war, gegeben sein. Suchen wir aber nun, ob es gelingt, aus den niedergelegten Tatsachen einen Schluß zu ziehen, ob für die Schwankungen die bereits in die Atmosphäre ausgetretenen Induktionen oder die im Boden befindlichen als Ursache in Betracht kommen, so zeigt es sich, daß trotz der Reichhaltigkeit eine Entscheidung nicht möglich ist. Ebert und Kurz vertreten, wie erwähnt, die Ansicht, daß für die Schwankungen die γ-Strahlung der Induktionen, die die Bodenkapillaren auskleiden, verantwortlich ist, deren Tiefe wechselt, je nachdem durch atmosphärische Bedingungen die emanationsreicheren Bodenluftmassen in größere Tiefen gesenkt oder gehoben werden, und demgemäß die Strahlung ihrer Induktionen bald mehr bald weniger geschwächt ist. Für diese Theorie spricht zunächst der Wulfsche Versuch mit der in einen Betonzylinder eingefüllten Bodenmenge, bei dem zufolge der Parallelbeobachtung in dem ungefüllten zweiten Betonzylinder alle anderen atmosphärischen Störungen eliminiert sind. Bemerkenswert hierbei ist besonders der Umstand, daß trotz der geringen Bodentiefe die beobachteten Schwankungen durchaus die Größenordnung der unter normalen Bedingungen gefundenen erreichen. Auch daß in geschlossenen Räumen die Schwankung der durchdringenden Strahlung so gering nur zum Ausdruck kommt, braucht nicht zu überraschen. Einmal wird die γ-Strahlung absolut geschwächt durch die Schirmwirkung der Gebäudewände, dann erscheint sie auch noch prozentual herabgesetzt durch die Steigerung der Ionisierung im Gefäß zufolge der Eigenstrahlung der Wände. Nehmen wir ein Beispiel: In dem Wulfschen Apparat sind 9 Ionen durch radioaktive Verunreinigungen bedingt. Nach der ersten Tabelle erzeugt die Strahlung Wände im Durchschnitt 4,2 Ionen, während der durchschnittliche Betrag der in Valkenburg gewonnenen Ionenzahlen, soweit sie lediglich durch die durchdringenden Strahlen bedingt sind, 7,3 Ionen

beträgt. Wir erhalten also außerhalb des Gebäudes 9 + 7,3 = 16,3 Ionen, innerhalb 16,3 + 4,2 = 20,5 Ionen. Nehmen wir an, die äußere Strahlung sei zufolge der Absorption durch die Wände um etwa 30 Proz. geschwächt im Innern des Gebäudes. Außen betrug sie 7,3 Ionen. Die Schwankungen betrugen 30 Proz. dieses Betrages, also 2,5 Ionen, ein Wert, der den Differenzen zwischen Maximum und Minimum, wie sie tatsächlich beobachtet werden, etwa entspricht. Nun kommt auch dieser Betrag noch um $^1/_3$ geschwächt innen zur Geltung, d. h. innen entspricht einer Schwankung der äußeren Strahlung um 30 Proz. ihres Betrages eine Schwankung von 1,7 Ionen oder um 7 Proz. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der angeführten Tageskurve Wulfs. Im Freien beträgt der Maximalbetrag der beobachteten Ionen 23,0. Das entspräche einer Ionenzahl von etwa 27 Ionen innerhalb des Gebäudes. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum beträgt bei der angeführten Kurve etwa 3,5 Ionen. Nimmt man wieder eine Schwächung um 30 Proz. durch die Gebäudewände an, so erhält man innen eine Schwankung um 2 Ionen oder um wieder etwa 7 Proz. der Gesamtionisation. Wir können also kaum erwarten, im Zimmer die Periode deutlich ausgeprägt zu finden, und in der Tat fand sie ja Wulf auch am geöffneten Fenster im Mittel aus acht aufeinanderfolgenden ungestörten Tagen zu etwa 9 Proz. des höchsten Wertes.

Eine Schätzung des Anteils, den die Induktionen unter gewöhnlichen Verhältnissen beitragen, läßt sich aus den angegebenen meteorologischen Verhältnissen kaum ableiten. Begünstigen doch alle Faktoren, die eine Erhöhung des Induktionsgehalts durch verstärkten Austritt der Bodenemanation bewirken, auch die Verlagerung der Induktionen in den Erdkapillaren nach oben und somit auch eine Verstärkung der Strahlung. Bei denjenigen Faktoren jedoch, die wenig Einfluß auf die Verlagerung der Bodeninduktionen haben, z. B. Nebelbildung, erscheinen die Induktionen in ganz besonders starkem Maße angereichert, teils dadurch, daß sie aus größeren Entfernungen in wirksamere Nähe herangeführt sind, teils dadurch, daß die Dunstschicht ein weiteres Entweichen der schon ausgetretenen Emanationen in größere Entfernungen verhindert und ihre Induktionen an Ort und Stelle festhält. Dazu tritt hier ebenfalls eine Verstärkung des Belages der Bodenkapillaren mit Induktionen ein, da die Emanationen mehr im Boden zurückgehalten werden.

Bergwitz scheint, wie schon angeführt, die gesamten täglichen Variationen der von ihm gefundenen Intensitätswerte auf die wechselnde Menge der Induktionen in der Luft und der aus der Luft auf den

Boden niedergeschlagenen Induktionen zurückführen zu wollen. Er schätzt ihren Anteil auf bis $^1/_5$ des Maximalwertes der Ionisation. Im einzelnen entzieht sich seine Berechnung der Prüfung, insbesondere ist nicht angegeben, ob dieser Maximalwert nun auf den durch die durchdringende Strahlung bedingten Anteil sich bezieht, oder auf die Gesamtionisation, es ist ferner nicht gesagt, ob und wie bei Berücksichtigung der auf dem Andreaskirchturm erhaltenen Kurve der Schwächung der durchdringenden Strahlung bei dieser Zahlenangabe Rechnung getragen ist. Will man die Induktionen der Luft tatsächlich als die alleinigen Träger der Variationen ansehen, so gewinnen sie nach der Wulfschen Tageskurve eine ganz beträchtliche Bedeutung. Hier beträgt die Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert 3,6 Ionen. Es ist kaum anzunehmen, daß der Minimalwert der Tageskurve von 10,4 Ionen einem Induktionsgehalte 0 entspricht, so daß auch von diesen 10,4 Ionen noch ein Teil durch die atmosphärischen Induktionen bedingt ist. Dann aber überstiege der Anteil der Induktionen auch über dem Lande 30 Proz. der Gesamtstrahlung, wäre also durchaus nicht unbeträchtlich.

Soweit durch eine derartige Stichprobe sich Klarheit gewinnen läßt, hat wieder Wulf direkt nachgewiesen, daß die Luftinduktionen zu der in einem Gefäß beobachteten Ionisierung nur einen verschwindenden Teil beitrugen. Er grub den Apparat in den Boden ein, so daß nur von oben Strahlen aus der Luft eintreten konnten. Schirmte er auch diese ab, indem er ein mit Wasser gefülltes Faß über die Öffnung deckte, so ließ sich eine geringe Verminderung erkennen, doch lag der Effekt hart an der Grenze des Beobachtbaren. Die gleiche Erscheinung zeigte sich, wenn er einen Apparat an der Oberfläche eines Bassins gerade noch schwimmen ließ, und wenn er ihn dann 1 m unter dem Spiegel versenkte; wieder ließ sich die Verminderung kaum feststellen.

Fassen wir die Resultate zusammen, so können wir folgendes aussagen:

Die Ionisation in einem geschlossenen Gefäße, wie sie über dem Erdboden beobachtet wird, ist nach dessen guter Reinigung im wesentlichen bedingt durch eine Strahlung hohen Durchdringungsvermögens und durch eine von ihr erzeugte Sekundärstrahlung, die verursacht wird durch die allgemein verbreiteten radioaktiven Stoffe.

Sie setzt sich aus zwei Summanden zusammen.

Der erste und auch wohl weitaus der bedeutendste rührt her von den radioaktiven Substanzen, die in den obersten Erdschichten enthalten sind, und deren Zerfallsprodukten. Er wechselt mit dem Orte und ist außerdem an ein und demselben Ort noch variabel:

1. Durch Verlagerung der Induktionen im Erdboden kann sein Betrag bald erhöht, bald erniedrigt werden, je nachdem durch die mannigfaltigsten Einflüsse die induktionsreicheren Schichten der Bodenluft gehoben oder gesenkt werden, und somit ihre Strahlungswirkung bald vermindert, bald vermehrt wird.

2. Durch eine Schneedecke kann mitunter die Strahlung beträchtlich abgeschirmt werden.

Der zweite Summand, dem für die Ionisation in geschlossenen Gefäßen über dem Erdboden wohl nur geringe Bedeutung zukommt, stellt die nur unter manchen Bedingungen deutlicher zutage tretende Wirkung der in der Atmosphäre befindlichen Induktionen dar, wie er sich äußert:

1. durch ein mitunter bedeutendes Ansteigen der Strahlung an Regentagen.

2. durch Absinken der Strahlung, wenn Wind induktionsarme Luft an den Beobachtungsort heranführt.

3. durch das zwar durch andere Einflüsse sehr leicht verdeckte Ansteigen der Strahlung mit dem Potentialgefälle.

Auf die quantitativen Verhältnisse soll hier nicht eingegangen werden. Hier harren noch einige Punkte ihrer Aufklärung, zu der ich auf Anregung von Herrn Prof. H. W. Schmidt in einer Arbeit über die durchdringende Strahlung unter gleichzeitiger Bestimmung des Absolutgehalts der Gesteine an Radium und Thorium demnächst einen Beitrag zu liefern hoffe.

(Eingegangen 23. Dezember 1911.)

Bericht über Ionenbeweglichkeit.

Von J. Franck.

Literaturübersicht.

1. J. Townsend, Phil. Trans. A. 195, 259, 1900.
2. M. Langevin, Thèses 1902.
3. J. J. Thomson, Electricity through Gases 1903, p. 32.
4. J. Stark, Elektrizität in Gasen 1902.
5. K. Przibram, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 8, 285, 1911.
6. Rutherford, Phil. Mag. 44, 422, 1897.
7. Zeleny, Phil. Mag. 46, 120, 1898.
8. H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 192, 499, 1899.

9. H. A. Wilson, Phil. Mag. **21**, 711, 1911.
10. J. Zeleny, Phil. Trans. A. **195**, 193, 1900.
11. M. Langevin, C. R. **140**, 1905.
12. H. Mache, Phys. Zeitschr. **4**, 717, 1903.
13. H. Gerdien, Phys. Zeitschr. **4**, 632, 1903.
14. H. Starke, Boltzmann-Festschrift p. 667.
15. L. Heis, Phys. Zeitschr. **9**, 620, 1908.
16. Seeliger, Ann. d. Phys. **33**, 319, 1910.
17. Buisson, C. R. **127**, 224, 1898.
18. E. Marx, Ann. d. Phys. **2**, 790, 1900.
19. H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. **82**, 1909.
20. E. Rutherford, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 401, 1898.
21. J. Franck, Ann. d. Phys. **21**, 972, 1906.
22. J. Franck u. R. Pohl, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 69, 1907.
23. M. Langevin, Thèses 1902 u. Ann. d. Chim. et de Phys. VII, **28**, 495, 1903.
24. E. M. Wellisch, Trans. Roy. Soc. A. **209**, p. 249.
25. Chattock, Phil. Mag. **48**, 401, 1899.
26. A. F. Kovarik, Physical Review **30**, 415, 1910.
27. W. Todd, Le Radium **8**, 113, 1911.
28. M. de Broglie, Le Radium **4**, 184, 1907; **8**, 106, 1911.
29. Chattock, Walker u. Dixon, Phil. Mag. VI, **1**, 79, 1901.
30. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 613, 1910.
31. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 291, 1910.
32. Franck u. Pohl, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 194, 1907.
33. K. Przibram, Wien. Berichte IIa, **117**, 665, 1908.
34. J. Townsend, Phil. Trans. A. **195**, 259, 1900.
35. W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. **1**, 22, 1899.
36. E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **2**, 219, 1901.
37. K. Przibram, Wien. Berichte IIa, **118**, 665, 1908.
38. K. Przibram, Wien. Berichte IIa, **118**, Dezember 1909.
39. K. Przibram, Wien. Berichte IIa, **118**, März 1909.
40. J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie 1908. Dtsch. von G. Siebert.
41. A. Blanc, Bull. Soc. Franç. d. Phys. **2**, 156, 1908.
42. E. M. Wellisch, Proc. Roy. Soc. A. **82**, 500, 1909.
43. J. Franck, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 397, 1909.
44. E. Rutherford, Phil. Mag. **5**, Januar 1903.
45. E. M. Wellisch, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 159, 1911.
46. J. Franck u. L. Meitner, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**, 671, 1911.
47. Philips, Proc. Roy. Soc. A. **78**, 167, 1906.
48. S. G. Lusby, Phil. Mag. **22**, 775, 1911.
49. W. Sutherland, Phil. Mag. **18**, 341, 1909.
50. E. Gold, Proc. Roy. Soc. A. **79**, 60, 1907.
51. H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. 1909.
52. G. Moreau, Annales d. Chim. et d. Phys. p. 30, 1903.
53. E. Marx, Ann. d. Phys. **2**, 790, 1900.

54. Mac Clelland, Phil. Mag. **46**, 29, 1898.
55. J. Franck u. P. Pringsheim, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13**, 328, 1911.
56. H. A. Wilson, Phil. Mag. **21**, 711, 1911.
57. J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. II ed.
58. J. Townsend, Proc. Roy. Soc. A. **85**, 1911.
59. R. F. Lattey, Proc. Roy. Soc. **A. 84**, 1910.
60. E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **2**, 295, 1900.
61. K. Przibram, Wien. Ber. CXVI, Abt. IIa, S. 557, 1907.
62. G. W. Todd, Proc. Cambr. **16**, I, 21 und
63. G. W. Todd, Phil. Mag. **22**, 791, 1911.
64. Chattock u. Tyndall, Phil. Mag. (6) **19**, 449, 1910 u. Phil. Mag. **16**, 24, 1908.
65. Chattock u. Tyndall, Phil. Mag. S. 266, August 1910.
66. Tyndall, Phil. Mag. S. 585, Mai 1911.
67. J. Townsend, Proc. Roy. Soc. **80**, 207, 1908.
68. Haselfoot, Proc. Roy. Soc. **82**, 18, 1909.
69. Franck u. Westphal, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 146, 1909.
70. Franck u. Westphal, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 276, 1909.
71. Millikan u. Fletcher, Phil. Mag. Juni 1911.
72. Duane, siehe Referat Science Abstracts Vol. 15, 1912.
73. J. Townsend, Phil. Mag. **45**, 125, 1898.
74. G. Mie, Ann. d. Phys. **13**, 1904.
75. P. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 298, 1900.
76. Kähler, Ann. d. Phys. **12**, 1119, 1903.
77. Aselmann, Ann. d. Phys. **19**, 960, 1906.
78. E. Bloch, C. R. **145**, 54, 1907.
79. L. Bloch, C. R. **146**, 213, 1906 und C. R. **150**, 695, 967.
80. Harms, Würzburg 1904, Habilitationsschrift.
81. Becker, Ann. d. Phys. **31**, 98, 1910.
82. Becker und Baerwald, Heidelb. Akad. Ber. 1909, 4. Abh.
83. P. Langevin, C. R. **140**, 232 u. 305, 1905.
84. De Broglie, Journ. d. Phys. **8**, 869; Ann. d. Chim. et. Phys. **16**, 5 und C. R. **144**, 563.
85. P. Lenard, Heidelb. Akad. 1911.
86. Lusby, siehe Pollocks Referat Le Radium S. 129, 1909.
87. Pollock, Le Radium 1909, p. 129.
88. Becker, Ann. d. Phys. **36**, 220, 1911.
89. E. M. Wellisch, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. S. 162, 1911.
90. Riecke, Wied. Ann. **66**, 376, 1898.
91. P. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 313, 1900.
92. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 375, 1910.
93. M. Langevin, Ann. d. Chim. et de Phys. (5) **8**, 245, 1905.
94. Reinganum, Phys. Zeitschr. **12**, 575 u. 666, 1911.
95. Kleeman, Phys. Zeitschr. **12**, 900, 1911.

Unter Ionenbeweglichkeit versteht man bekanntermaßen die Geschwindigkeit der Ionen im Einheitsfelde (also diejenige im Felde von

1 Volt/cm, in manchen, hauptsächlich englischen Arbeiten, auch im Felde von einer statischen Einheit pro cm). Der Begriff der Beweglichkeit hat nur Sinn, wenn die Ionen sich überall mit einer Geschwindigkeit proportional der Feldstärke und in Richtung derselben bewegen. Die beschleunigenden Kräfte müssen durch die reibenden also gerade kompensiert werden. Dieser Bedingung wird genügt, solange die Dichte des Gases, in dem die Ionen erzeugt sind, groß genug ist und ferner die den Ionen durch das elektrische Feld erteilte Geschwindigkeit klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der Wärmebewegung der Moleküle. Dann kann man die Ionen im Gase betrachten (siehe Townsend[1]) und Langevin[2])) wie eine fremde Molekülsorte im Gase, deren wesentlicher Unterschied von den Nachbarmolekülen eben nur in ihrer Ladung besteht. Sie machen also die Wärmebewegung mit, diffundieren, und es kommt ihnen ein Partialdruck zu, gerade wie einer zugemischten fremden Molekülsorte. Das kommt am deutlichsten zum Ausdruck durch die bekannte von Townsend aufgestellte Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionskoeffizienten

$$\frac{u}{D} = \frac{n \cdot e}{p},$$

wobei u die Beweglichkeit, D den Diffusionskoeffizienten, n die Loschmidtsche Zahl, p den Atmosphärendruck in Dynen und e die von einem Ion transportierte Ladung bedeutet. Auf diese Formel wird hier auch aus dem Grunde hingewiesen, da wegen des engen Zusammenhanges zwischen Beweglichkeit und Diffusion auch auf letztere manchmal im Gange des Referates zurückgegriffen werden muß. Eine elementare Ableitung findet sich in J. J. Thomsons[3]) Lehrbuch.

Die skizzierte Behandlungsweise der Ionen und damit der Begriff der Beweglichkeit besteht also nicht mehr zu Recht, wenn die mittlere Geschwindigkeit der Ionen groß wird, was einer zu großen Beschleunigung der Ladungsträger zwischen zwei Zusammenstößen mit Molekülen gleichkommt. Das kann geschehen entweder bei tiefen Drucken oder bei hohen Potentialgradienten oder schließlich dadurch, daß unter gewissen Bedingungen die Ladungsträger durch ihren kleinen Radius (Elektronen) relativ große freie Weglängen durchlaufen. Hier kommt man schon in das Grenzgebiet, bei dem die Leitung beginnt, durch Ionenstrahlen besorgt zu werden, oder auf der anderen Seite in das Gebiet der Stoßionisation.

Der Referent betrachtet es nicht als seine Aufgabe, alle, auch die älteren, Arbeiten über Beweglichkeit noch einmal hier zusammen-

zustellen, da das zum guten Teil schon in den Lehrbüchern von J. J. Thomson[3]) und J. Stark[4]) geschehen ist, auf die hier verwiesen sein mag. Es soll vielmehr versucht werden, eine Übersicht über die Methoden der Beweglichkeitsmessung und über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet zu bringen. Zum Teil kann auch auf Berichte über verwandte Gebiete in diesem Jahrbuch hingewiesen werden, z. B. auf Przibrams[5]) Bericht über die Wirkung der Ionen als Kondensationskerne.

Meßmethoden.

Man kann die Meßmethoden in zusammenhängende Gruppen einteilen.

Die erste besteht in einer direkten Geschwindigkeitsmessung, d. h. es wird direkt die Zeit bestimmt, welche die Ionen bei gegebenem elektrischen Felde brauchen, um eine gewisse Strecke im Gase zurückzulegen. In diese Gruppe gehören die ältesten Beweglichkeitsmessungen, so die erste Rutherfordsche[6]) Methode. Sie soll nur kurz angedeutet werden, da sie nur noch historische Bedeutung besitzt.

Das zwischen Platten eines Kondensators mit sehr großem Plattenabstande befindliche Gas wird bei geeigneter Abschirmung durch Röntgenstrahlen so bestrahlt, daß nur bis zu einem bekannten Abstande von der einen Platte das Gas von den Strahlen getroffen, also ionisiert werden kann. Damit die Ionen zur anderen Platte des Kondensators gelangen, müssen sie einen Weg l zurücklegen, der gleich dem Abstand der Grenze der Ionisierung von dieser Platte ist. Aus den Dimensionen der Apparate läßt sich dieser Weg leicht bestimmen. Die Zeit, die die Ionen bei gegebener Feldstärke $\mathfrak{E}$ zur Zurücklegung des Weges brauchen, läßt sich mittels eines Pendelunterbrechers bestimmen. Im einfachsten Falle wird durch den Pendelunterbrecher eine bestimmte kurze Zeit t Spannung an den Kondensator gelegt, und die angelegte Spannung wird so lange variiert, bis in dieser Zeit die ersten Ionen gerade die gegenüberliegende Platte erreichen. Auf diesen Punkt wird eingestellt, und aus der einfachen Beziehung

$$u = \frac{l}{t\mathfrak{E}}$$

die Beweglichkeit der Ionen berechnet. Wie man leicht einsieht, läßt die Methode eine Reihe von Variationen zu, auf die wir hier nicht weiter eingehen.

Die zweite Gruppe der Beweglichkeitsmethoden beruht darin, daß man Ionen der kombinierten Einwirkung eines elektrischen Feldes und eines Gasstromes, in dem sie suspendiert sind, unterwirft. Hier wird

also die Eigenschaft der Ionen benutzt, die Bewegung des Gases vollkommen mitzumachen.

In ihrer primitivsten Form ist die Art der Messung zuerst von Zeleny[7]) angewandt worden. Ein Plattenkondensator wird aus zwei Drahtnetzen gebildet, durch deren Maschen ein Gasstrom bekannter Geschwindigkeit hindurchfließt. Ein Teil des von den Netzen eingeschlossenen Gasvolumens oder auch das gesamte Volumen wird ionisiert. An das eine Drahtnetz wird eine Spannung gelegt (z. B. positive), das andere mit dem Elektrometer verbunden. Damit die Ionen (in diesem Falle die positiven) das Elektrometerdrahtnetz erreichen können, muß ihnen durch das elektrische Feld eine solche Geschwindigkeit erteilt werden, daß sie gegen den Gasstrom sich bewegen können, der in Richtung von dem Drahtnetz, das mit dem Elektrometer verbunden ist, zum Spannungsdrahtnetz fließt. Aus der Geschwindigkeit des Gasstromes und der Feldstärke ergibt sich die Beweglichkeit:

$$u = \frac{\text{Luftstromgeschwindigkeit}}{\text{Feldstärke}}.$$

Die Methode ergibt nur qualitative Werte wegen der Schwierigkeit, den Luftstrom über die ganze Fläche des Drahtnetzes hin gleichmäßig und wirbelfrei zu erhalten und ist nur bei schwacher Ionisation, wo der Gradient genügend linear bleibt, in dieser Form anwendbar. Wichtig ist sie, weil mit ihr zuerst der Unterschied der Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen durch Zeleny festgestellt wurde.

Zur Messung der Beweglichkeit der Flammenionen wird die Methode in der von H. A. Wilson[8]) angegebenen Form auch jetzt noch benutzt.. In den Flammengasen ist der Potentialgradient durch freie Elektrizität jedoch weitgehend modifiziert, und zwar wird eine Potentialverteilung ähnlich derjenigen der Glimmentladung durch den großen Unterschied der Beweglichkeit der positiven und negativen Ladungsträger hervorgerufen. Unter diesen Verhältnissen erhält man, wenn man zwei Drahtnetze übereinander in die Flamme bringt und ein Potential anlegt, schon einen Strom, wenn das Potentialgefälle nur in der Nähe der Elektrode, nicht jedoch auf der übrigen Strecke zwischen den Drahtnetzen genügt, die Ionen gegen den Strom der Flammengase wandern zu lassen. Um trotzdem diese Methode anwenden zu können, ging Wilson so vor, daß er durch Einbringen einer Salzperle in der Nähe der oberen Elektrode eine Zone verstärkter Ionisation herstellte und das Potential bestimmte, bei dem sich der ohne Salz erhaltene Strom von dem mit Salz erhaltenen zu unterscheiden anfing. Bei diesem Potential muß die Geschwindigkeit der Ionen an jeder Stelle, also auch

an der Stelle des kleinsten Potentialgefälles, größer sein als die der Flammengase. Durch Messung des Potentialgradienten durch Sonden und der Bestimmung der Geschwindigkeit der Flammengase erhält man wie oben die Beweglichkeit. Die Methode basiert darauf, daß die Ionen auf ihrem ganzen Wege vom oberen zum unteren Drahtnetze geladen sind. Neuerdings hat Wilson[9]) selber Zweifel an der Berechtigung dieser Voraussetzung geäußert. Die Resultate der Bestimmung der Beweglichkeit der Flammenionen sind daher, soweit diese Methode benutzt wird, mit einem gewissen Zweifel behaftet.

Allgemeinere Bedeutung hat die auch jetzt noch viel verwandte Methode mit strömendem Gase in einem Zylinderkondensator, die ebenfalls von Zeleny[10]) angegeben ist. Bei dieser Anordnung wird ein Teil des Zylinderkondensators senkrecht zu seiner Achse von Röntgenstrahlen durchsetzt, oder es wird das Gas in diesem Teile durch irgendeinen anderen Ionisator bis zu einer Grenze, die scharf definiert sein muß, ionisiert. Die Ionen bewegen sich bei ruhendem Gase, den Kraftlinien folgend, in einer Richtung senkrecht zur Achse des Zylinders auf diese zu bzw. von ihr weg. Strömt das Gas jedoch, so bewegen sich die Ionen in Bahnen, die einer Parabel ähneln, zu den Elektroden*). Das Ion, das den weitesten Weg zurücklegt, und dessen Flugdauer daher am längsten ist, also entweder in nächster Nähe der Außen- oder Innenelektrode erzeugt ist, wird am weitesten abgelenkt, und für dieses Ion gilt, wie sich leicht berechnen läßt, die Beziehung

$$u = \frac{ln(b/a)\, Q}{2\pi V l},$$

wo u die gesuchte Beweglichkeit darstellt, b und a die Radien des äußeren und inneren Zylinders, Q die in der Sekunde das Rohr durchfließende Gasmenge, V die Potentialdifferenz und l die Entfernung in cm, um die das Ion von seinem Entstehungsort abgelenkt worden ist. Die Bestimmungsweise der eingehenden Größen ergibt sich bis auf die der Größe l, die man auf verschiedene Art messen kann, von selbst. Zeleny wählte folgenden Weg: Er isolierte einen kleinen Teil der Innenelektrode von dem übrigen Teil derselben und variierte bei konstanter hindurchfließender Gasmenge die Potentialdifferenz, bis dieser isolierte Teil gerade begann bzw. aufhörte, von Ionen getroffen zu werden. Dann ist die Entfernung l gleich dem Abstand der Grenze

*) In Wirklichkeit ist die Bahnform der Ionen sehr kompliziert, da das Potentialgefälle logarithmisch ist und ferner der Gasstrom über den Querschnitt des Rohrs keine gleichmäßige Geschwindigkeit hat.

des ionisierenden Strahlenbündels vor dem isolierten Teil der Innenelektrode. Bei einigen Ionisatoren macht es Schwierigkeit, die Grenze der Ionisation scharf zu bestimmen. Man erzeugt dann die Ionen in einem Teil des Kondensators, in dem kein Feld herrscht und rechnet den Abstand l von dem Punkte an, wo der die Ionen transportierende Gasstrom in das elektrische Feld eintritt, also praktisch vor Beginn der Innenelektrode an. Man mißt natürlich auf diese Weise nur die am meisten abgelenkten Ionen; für den Fall also, daß im Gase ein Gemisch von Ionen verschiedener Geschwindigkeit entsteht, erhält man auf diese Weise nur die langsamsten Ionen. Da in die Rechnung nur der Integralwert des über den Querschnitt des Rohres fließenden Luftstromes eingeht, so involviert es keinen Fehler, daß die Geschwindigkeit des Luftstromes über den Rohrquerschnitt kein regelmäßiger ist.

Teils um zu prüfen, ob mehrere Ionensorten vorliegen, teils auch wegen der daraus resultierenden Vereinfachung der Anordnung, wird diese Methode meist so angewandt, daß man einen gewöhnlichen Zylinderkondensator nimmt und bei konstanter Gasstromgeschwindigkeit die Stromspannungskurve aufnimmt. Man erhält auf diese Weise eine Art Sättigungsstromkurve, wobei die Sättigung nicht gegen Wiedervereinigung der Ionen, sondern gegen das Vorbeiblasen derselben an der Innenelektrode erreicht wird, und natürlich gehen auch durch Diffusion und Wiedervereinigung einige Ionen verloren. Man muß daher die Bedingungen möglichst so wählen, daß die Sättigung gegen Wiedervereinigung bei viel kleineren Potentialen erreicht wird als die gegen das Vorbeiblasen. Theoretisch sollte man auf diese Art eine Kurve mit so vielen deutlichen Knickstellen erhalten, wie verschiedene Ionensorten im Gase vorhanden sind, und die Knickstellen sollten jeweils bei den Potentialen auftreten, bei denen die betreffenden Ionensorten vollkommen dem Gase entzogen sind. In Wirklichkeit erhält man nur sehr angenähert dieses Bild, da durch die Ungleichmäßigkeit des Luftstromes über dem Querschnitt und Wiedervereinigung und Diffusion nicht nur starke Abrundungen der Knickstellen, sondern auch direkt neue Knickstellen erzeugt werden können. Es kommt das daher, daß der Gasstrom an den Wänden des Zylinderkondensators und der Innenelektrode praktisch ruht. Der dadurch bedingte Fehler kann auch noch bei sehr weiten Röhren überraschend groß sein. Man tut daher gut, nur bei sehr starken Knicken auf das Vorhandensein einer entsprechenden Ionensorte zu schließen, siehe z. B. Langevin[11]). Ich möchte auf diesen Punkt ausdrücklich hinweisen, weil sehr oft zu Un-

recht in der Literatur aus solchen Kurven auf ein Gemisch von einer sehr großen Zahl verschieden schneller Ionen geschlossen wird.

Eine weitere von Mache[12]) und Gerdien[13]) angegebene Modifikation der Blasemethode mag erwähnt werden, weil sie heute bei luftelektrischen Messungen angewandt wird. Sie besteht darin, daß zwei hintereinander geschaltete Zylinderkondensatoren vom Gasstrom durchflossen werden. Im ersten Kondensator wird durch eine schwache Potentialdifferenz dem Gas ein Teil der Ionen entzogen und im zweiten wird durch hohe angelegte Potentiale der Rest der Ionen abgefangen. Man kennt auf diese Weise einerseits die Gesamtzahl der Ionen pro ccm Gas $i = ne$, und zweitens den Teil, der bei bekannter Gasgeschwindigkeit, Potentialdifferenz usw. von dem Zylinderkondensator bekannter Dimensionen abgefangen wird $i_1 = n \cdot e \mathfrak{E} \cdot u$, woraus u sich ergibt. Da die Methode zu quantitativen Messungen selten verwandt wird und sich auch nicht besonders eignet (wegen der Korrektion für Wiedervereinigung, Diffusion usw.), mag dieser Hinweis genügen.

Eine dritte Gruppe von Methoden der Beweglichkeitsmessungen besteht in der Messung der Veränderung des Potentialgradienten in dem ionisierten Kondensator. Diese Gruppe ist theoretisch interessant, hat praktisch jedoch aus naheliegenden Gründen keine Bedeutung erlangt. Eine ausführliche Diskussion der in Frage kommenden Verhältnisse befindet sich bei H. Starke[14]) sowie bei Heis[15]) und Seeliger[16]) und Mie[74]). Die einzig bisher praktisch durchgeführte Methode ist von Buisson[17]) angegeben. Durch photoelektrische Auslösung von negativen Ionen an einer Elektrode eines Plattenkondensators wird eine unipolare Oberflächenionisation erzeugt und durch ein genügend hohes angelegtes Potential Sättigungsstrom gegen die Rückwärtsdiffusion der Ionen an die Kathode erzeugt. Man hat auf diese Weise durch den ganzen Kondensator hin freie negative Elektrizität, die den ursprünglich linearen Gradienten in einen parabolischen verwandelt. An jeder Stelle ist die Änderung des Potentialgradienten nach dem Poissonschen Satz

$$\frac{\delta^2 v}{\delta x^2} = -4\pi\varrho,$$

ferner ist die Stromdichte in jedem Querschnitt

$$j = \varrho \cdot \frac{dv}{dx} \cdot u,$$

wo ϱ die Dichte, $\frac{dv}{dx}$ den Potentialgradienten, und u die Beweglichkeit bedeutet. Mißt man den Gradienten z. B. mit einer Tropfelektrode und gleichzeitig den den Kondensator durchfließenden Strom, so hat

man alle Daten zur Berechnung von u. Buisson erhielt keine guten Resultate. Es liegt das daran, daß es nicht einfach ist, die Verhältnisse so zu wählen, daß die Änderung des Potentialgradienten groß wird, und trotzdem Sättigung gegen Diffusion erreicht ist. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß man mit kleinen Gasmengen arbeiten kann.

Zu den Methoden, die sich auf der Änderung des Potentialgradienten aufbauen, gehört auch die von Marx[18]) für die Untersuchung der Beweglichkeit in Flammen angegebene. Sie besteht in einer Untersuchung des Hallphänomens in Flammen. Ähnliche Versuche hat H. A. Wilson[19]) vorgenommen, um aus der Beeinflussung der Leitfähigkeit der Flamme durch ein Magnetfeld auf die Beweglichkeit zu schließen. Diese Methoden stehen nur in einem losen Zusammenhange mit den übrigen; es genügt daher ihre Erwähnung.

Schließlich kommen wir zu der Gruppe der Wechselstrommethoden. Sie verbinden den Vorteil, daß man mit geringen Gasmengen auskommen kann, mit relativ großer Präzision der Messung. Die erste Wechselstrommethode und gleichzeitig die Art, in der sie in ihrer reinsten Form auftritt, ist von Rutherford[20]) angegeben worden. Bei ihr werden in einem Plattenkondensator, der mit den Polen einer Wechselstrommaschine in Verbindung steht, an der Oberfläche der einen Platte Ionen eines Vorzeichens erzeugt. Dann wird die Wechselspannung zwischen den Platten derartig eingestellt, daß die Bahn eines Ions während einer halben Periode eines Wechselstromes gerade gleich dem Abstand der Kondensatorplatten wird. Daß dieser Punkt erreicht ist, läßt sich dadurch feststellen, daß die Ionen, die in der Nähe der einen Platte erzeugt sind, gerade beginnen, die andere Platte zu erreichen und sie aufzuladen. In diesem Falle gilt dann die einfache Beziehung

$$u = \frac{n \pi d^2}{V},$$

wo n die Periodenzahl des sinusförmigen Wechselstromes, V seine maximale Spannung und d den Abstand der Kondensatorplatten bezeichnet. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß man bei dieser Methode Oberflächenionisation, d. h. Bildung von Ionen in einem so geringen Abstande von der Kondensatorplatte haben muß, daß dieser Abstand gegenüber dem der Platten voneinander zu vernachlässigen sein muß. Rutherford gab daher diese Methode zur Untersuchung lichtelektrisch von der einen Kondensatorplatte ausgelöster negativer Ionen an. Franck[21]) und Franck und Pohl[22]) haben diese Methode so modifiziert, daß sie für beliebige Ionisatoren und für beide Ionensorten

angewendet werden kann. Sowohl in ihrer ursprünglichen Form wie in ihrer modifizierten wird diese Methode oft benutzt. Die Oberflächenionisation wurde bei der Modifikation dadurch ersetzt, daß positive oder negative Ionen durch kleine Öffnungen in der einen Kondensatorplatte (Drahtnetz) mit äußerst kleiner Geschwindigkeit in den Meßkondensator eintreten. Man erreicht das leicht, indem man jenseits von der durchlöcherten Platte wiederum einen Kondensator bildet, in dem man Volumenionisation erzeugt und durch ein Gleichstromfeld je nach der Richtung desselben positive oder negative Ionen auf die durchlochte Platte zulaufen läßt. Einige wenige treten dann durch die Löcher hindurch, werden im zweiten Kondensator vom Wechselfelde erfaßt und vollführen wie vorher unter seinem Einflusse ihre Schwingung; statt des sinusförmigen Wechselstroms wird öfters auch zerhackter Strom benutzt. Die Methode braucht man als Nullmethode, wenn man den Punkt einstellt, bei dem die mit dem Elektrometer verbundene Platte beginnt, sich aufzuladen. Sie liefert in diesem Falle nur den Wert für die schnellsten Ionen im Kondensator. Sind mehrere Ionensorten verschiedener Beweglichkeit vorhanden, so kann man, um ihr Vorhandensein festzustellen, so vorgehen, daß man das Potential über diesen Punkt hinaus steigert und die Stromspannungskurve aufnimmt. Jede weitere Ionensorte muß dann einen Knick in der Kurve ergeben, der bei dem Potential liegt, bei dem wiederum die ersten Ionen der langsameren Sorte die Platte zu treffen beginnen. Ein Gemisch von Ionen sehr verschiedener Beweglichkeit läßt sich auf diese Weise nicht bequem nachweisen.

Für diesen Zweck eignet sich besser die von Langevin[23]) angegebene Methode, die im übrigen alle Vorteile der eben angegebenen besitzt, jedoch etwas komplizierterer Hilfsapparate bedarf. Sie ist keine reine Wechselstrommethode; bei ihr wird das zwischen zwei Platten eines Kondensators befindliche Gasvolumen durch Röntgenstrahlen ionisiert, und zwar nur durch die sehr kurz andauernde Röntgenstrahlung, die durch einen Schlag eines Induktors hervorgerufen wird. In demselben Augenblicke, in dem die Ionisation stattfindet, wird an die Platten des Kondensators ein Feld gelegt, das eine kurze Zeit bestehen bleibt. Nach Ablauf dieser kurzen Zeit, die variiert wird, wird das Feld plötzlich umgekehrt und jetzt dauernd beibehalten, bis alle im Kondensator noch vorhandenen Ionen an die Elektroden gewandert sind. Nach Ablauf dieses Prozesses fängt er in derselben Reihenfolge von vorn wieder an und wird periodisch wiederholt. Das periodische Umschalten der Felder, An- und Abschalten des Elektro-

meters usw. wird durch einen Pendelunterbrecher oder ein fallendes Gewicht besorgt. Trägt man in einem Koordinatensystem als Ordinate die Elektrizitätsmenge auf, die die eine mit dem Elektrometer verbundene Platte erhält, und als Abszisse die Zeiten, die das Feld in seiner ersten Richtung bestehen bleibt, gerechnet von dem Aufhören des Ionisationsprozesses an bis zur Umkehr des Feldes, so erhält man eine Kurve, die sich aus so viel geradlinigen Stücken zusammensetzt, wie Ionensorten verschiedener Geschwindigkeit im Kondensator vorhanden sind. Aus der Zahl der Knickpunkte in dieser Kurve ergibt sich dann ohne weiteres die Beweglichkeit, da die Knickpunkte an den Stellen auftreten, bei denen das Feld bekannter Stärke in einer Richtung so lange gewirkt hat, bis alle Ionen dieser Geschwindigkeit aus dem Kondensator herausgezogen sind. Man hat also hier gewissermaßen eine direkte Messung der Zeit, die eine bestimmte Ionensorte braucht, um den Weg, der gleich dem Abstand der Kondensatorplatte ist, zurückzulegen. In praxi erhält man durch den Einfluß von Wiedervereinigung und Diffusion, sowie durch die Ungleichmäßigkeit der Ionisierung über das Gasvolumen hin keine geradlinigen Kurvenstücke, sondern gekrümmte Kurven. Die Zahl der Knickpunkte wird jedoch hierdurch nicht verändert. Es wird aber manchmal durch diese Einflüsse schwierig, die genaue Lage der Knickpunkte zu fixieren. Die Schwierigkeit hat Wellisch[24]) durch einige Abänderungen der Methoden behoben, auf die wir hinweisen wollen, ohne sie hier zu besprechen. Wegen der näheren Ausführung der ganzen Methode, sowie der letztgenannten Änderungen muß daher auf die Originalarbeit von Langevin und Wellisch hingewiesen werden. In dieser Form ist die Methode nur durch eine Ionisation durch Röntgenstrahlen brauchbar.

Zum Schluß sei die Methode von Chattock[25]) mitgeteilt, die zwar nur für die Ionen der Spitzenentladung sich anwenden läßt, aber ionentheoretisch von Wichtigkeit ist. Sie fußt darauf, daß bei den Ionen die beschleunigenden Kräfte gerade durch die Reibung der Ionen am Gas kompensiert werden müssen. Folglich wird durch die Stöße der wandernden Ionen Energie auf die Gasmoleküle übertragen, die, da die Ionen in einer bestimmten Richtung wandern, als gerichtete Bewegung der Gasmoleküle in Erscheinung treten muß. Bei der gewöhnlichen schwachen Ionisation, bei der zwei Ionensorten in entgegengesetzter Richtung wandern, ist die verursachte Gasbewegung sehr schwach. Bei der Spitzenentladung, wo Feldionisation herrscht und durch das Gas hindurch eine große Zahl von Ionen in einer Richtung wandert, wird die Gasbewegung sehr merklich und bildet die Erklärung des

altbekannten Auftretens des elektrischen Windes. Die Messung der Stärke des elektrischen Windes oder, was sich als praktischer erwies, der Druckdifferenz, die sich in einem geschlossenen Gefäß unter der Einwirkung des elektrischen Windes einstellt, wenn eine bekannte Anzahl von Ionen in der Zeiteinheit einen Weg bekannter Länge durchläuft, ergibt direkt ein Maß für die Beweglichkeit. Es besteht die einfache Beziehung, daß

$$u = \frac{i \cdot l}{p},$$

wobei u wiederum die gesuchte Beweglichkeit, i die Stromstärke, l den Weg, den die Ionen zurücklegen, also der Abstand von der Spitze zur Gegenelektrode und p die Druckdifferenz bedeutet, die sich mit der Töplerschen Drucklibelle messen läßt.

Somit sind alle direkten Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit besprochen. Auf die indirekten, so z. B. diejenige, die aus der Messung des Diffusionskoeffizienten und der Ladung der Ionen besteht und der Berechnung der Beweglichkeit nach der Townsendschen Formel (siehe oben) soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Resultate.

Es hat sich gezeigt, daß man mehrere verschiedene Typen von Ionensorten unterscheiden muß, je nach der Größe der mitgeführten Massen. Das Hauptinteresse verdient das sogenannte normale oder auch schnelle Gasion, die zweite Type faßt man unter dem Namen langsame Ionen, öfter auch Langevinsche Ionen zusammen. Die dritte Type besteht in den negativen Elektronionen bzw. positiven Atomionen. Wir wollen dasjenige, was man von dieser dritten Gruppe weiß, gemeinschaftlich mit den Resultaten des normalen Ions besprechen.

Das normale Gasion.

Eine große Zahl der Untersuchungen hat sich mit der Beweglichkeit der Ionen in Luft befaßt, und hier ist auch die Abhängigkeit der Beweglichkeit von äußeren Einflüssen hauptsächlich studiert worden. Trotzdem die Erfahrungen in Luft als einem Gasgemisch sich natürlich nicht in jeder Beziehung auf die anderen Gase übertragen lassen, sind doch einige wichtige allgemeine Erscheinungen des Ions aus diesen Messungen klargestellt. Der Mittelwert für die Beweglichkeit der Ionen in trockener Luft von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ergibt sich für die negativen Ionen

$$u_- = 1{,}83 \text{ cm/sec für 1 Volt/cm},$$

für die positiven Ionen

$$u_+ = 1{,}35 \text{ cm/sec für 1 Volt/cm.}$$

Man kann die Größe als auf 3 Proz. genau annehmen. Der Wert ist unabhängig von der Art des Ionisators und von der Art der angewandten Methode. Dies mag aus folgender Tabelle hervorgehen, die eine Anzahl anscheinend zuverlässiger Messungen enthält.

u_+	u_-	Meßmethode	Ionisator	Beobachter
1,36	1,87	Blasemethode	Röntgenstrahlen	Zeleny*)
1,32	1,80	Elektrischer Wind	Spitzenentladung	Chattock*)
1,37	1,80	Rutherfords Wechselstrommethode	α-Strahlen	Franck u. Pohl*)
—	2,06	Rutherfords Wechselstrommethode	Photoeffekt	Kovarik[26])
1,39	—	Rutherfords Wechselstrommethode	Glühendes Metall	Todd[27])
	>1	Blasemethode	Ionen aus der Flamme abgesaugt	De Broglie[28])

Daß bei den verschiedenen Meßmethoden nur durch Meßfehler bedingte Abweichungen vom Mittelwert sich ergeben, verdient vor allen Dingen deshalb hervorgehoben zu werden, weil einerseits, wie oben erwähnt, je nach der Art der Methode, entweder die langsamsten oder die schnellsten Ionen oder ein Mittelwert der Beweglichkeit zur Messung gelangt, und weil ferner ebenfalls, je nach der angewandten Methode, das Lebensalter der zur Messung benutzten Ionen ein ganz verschiedenes ist. Bei den Blasemethoden beträgt es bis zu 10 Sekunden und mehr, bei den Wechselstrommethoden ungefähr $^1/_{50}$ Sekunde, bei der Spitzenentladung wenige 1000stel Sekunden. Unabhängig vom Ionisator also hat das normale Gasion in Luft schon nach äußerst geringer Zeit den Endwert seiner Beweglichkeit erreicht, und dieser Endwert scheint verhältnismäßig gut definiert zu sein.

In Luft ist auch die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck zuerst untersucht worden und hat zur Aufstellung des einfachen Gesetzes

$$p \cdot u = \text{const}$$

geführt, wo p den Gasdruck bedeutet. Das Gesetz sagt aus, daß über das Druckintervall hin, über das es gültig ist, der Radius des Ions konstant bleibt, denn dann ist es ohne weiteres ersichtlich, daß die mittlere freie Weglänge des Ions porportional dem abnehmenden Drucke

*) loc. cit.

wachsen muß; dadurch wächst die zwischen zwei Zusammenstößen erhaltene Beschleunigung, folglich auch die Beweglichkeit. In der Wirkung ist es vollkommen gleichgültig, ob die zwischen zwei Zusammenstößen erhaltene Beschleunigung durch Verstärkung der Feldstärke oder Verlängerung der freien Weglänge wächst.

Wir gehen jetzt, nachdem einige Eigenschaften der Ionen an Hand der Resultate in Luft diskutiert sind, zu den Resultaten über, die in verschiedenen Gasen und Dämpfen erhalten worden sind, und zwar folgen die Werte in nachstehender Tabelle. Es beziehen sich die Resultate auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Bei einer Reihe von Dämpfen ist dies natürlich nicht ohne weiteres möglich. Entweder ist daher hier das Resultat bei erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck erhalten worden; dann sind die Temperaturen besonders angegeben, oder es ist der bei tieferen Drucken gefundene Wert umgerechnet nach der oben angegebenen linearen Beziehung zwischen Druck und Beweglichkeit. Hier ist dann die Messung bei Zimmertemperatur ausgeführt. Sobald verschiedene Beobachter zu verschiedenen Resultaten gelangt sind, sind mehrere Werte dann angeführt, wenn es sich nicht um überholte oder auf unzuverlässigen Voraussetzungen aufgebaute Resultate handelt. Bei einigen Gasen sind für die negativen Ionen zwei Werte angegeben, von denen sich der eine auf ganz reines Gas, der zweite auf etwas verunreinigtes bezieht. Das ist dann geschehen, wenn in den betreffenden Gasen normale Ionen sich nicht bilden, ohne daß Verunreinigungen zugesetzt sind. Die großen Werte beziehen sich auf Elektronenionen. Darauf wird weiter unten zurückgegriffen.

Gas	$u+$	$u-$	Molekulargewicht	Beobachter	Temperatur
Luft	1,35	1,82		siehe oben	—
Wasserstoff	6,70	7,95	2	Zeleny [10])	—
„	6,02	7,68	2	Franck u. Pohl [22])	—
„	5,4	7,43	2	Chattock [25, 29])	—
Sauerstoff	1,36	1,80	32	Zeleny [10])	—
„	1,30	1,85	32	Chattock [25])	—
„	1,29	1,79	32	Franck [30])	—
Stickstoff	1,27	120,4 rein	28	„	—
„	1,27	1,84 schwach verunreinigt	28	„	—
Kohlensäure	0,76	0,81	44	Zeleny [10])	—
„	0,83	0,92	44	Chattock [25])	—
„	0,86	0,90	44	Langevin [23])	—

Gas	$u+$	$u-$	Molekulargewicht	Beobachter	Temperatur
Kohlensäure	0,81	0,85	44	Wellisch[24])	—
Kohlenoxyd	1,10	1,14	28	„	—
Argon	1,37	206,3 rein	40	Franck[31])	—
„	1,37	1,70 schwach verunreinigt	40	„	—
Helium	5,09	6,31 schwach verunreinigt	4	Franck u. Pohl[32])	—
„	5,09	ca. 500 rein	4	Franck u. Gehlhoff	—
Schwefeldioxyd	ca. 0,5	Mittelwerte zwischen $u+$ und $u-$	64	Rutherford[6])	—
Chlor	ca. 1		71	„	—
Salzsäuredampf	ca. 1,27		36,5	„	—
N_2O	0,82	0,90	44	Wellisch[24])	—
Ammoniak	0,74	0,80	17	„	—
Aldehyd	0,31	0,30	44	„	—
Äthylalkohol	0,34	0,27	46	„	—
„	0,26	0,27	46	Przibram[33])	79°
Methylalkohol	0,29	0,30	32	„	66°
Azeton	0,31	0,29	58	Wellisch[24])	—
„	0,11	0,12	58	Przibram[33])	57°
Schwefeldioxyd	0,44	0,41	64	Wellisch[24])	—
Äthylchlorid	0,33	0,31	64,5	„	—
Pentan	0,36	0,35	72	„	—
Hexan	0,15	0,16	86	Przibram[33])	69°
Methylazetat	0,14	0,18	74	„	58°
„	0,33	0,36	74	Wellisch[24])	—
Äthylformat	0,30	0,31	74	„	—
Äthyläther	0,29	0,31	74	„	—
„	0,15	0,16	74	Przibram[33])	35°
Athylazetat	0,31	0,28	88	Wellisch[24])	—
Methylbromid	0,29	0,28	95	„	—
Methyljodid	0,21	0,22	142	„	—
Kohlenstofftetrachlorid	0,30	0,31	154	„	—
Äthyljodid	0,17	0,16	156	„	—
Wasser	0,77	0,73	18	Przibram[33])	100°
Benzol	0,18	0,21	78	„	—
Chloroform	0,19	0,16	129,2	„	—

Was zunächst bei Betrachtung der Resultate auffällt, und schon gleich nach den ersten Beweglichkeitsmessungen diskutiert worden ist, ist das Faktum, daß die Werte ziemlich viel kleiner sind, als man es erwarten sollte, wenn die Ionen Molekulargröße haben. Klarer sichtbar wird das noch, wenn man statt bei der Ionenbeweglichkeit dieselbe Überlegung für den mit der Beweglichkeit durch die oben angeführte Townsendsche Formel verbundenen Diffusionskoeffizienten durchführt. (Siehe J. J. Thomson, Electricity through gases.) Um ein Beispiel anzuführen, hat sich der Diffusionskoeffizient in Luft zu

$$D_+ = 0{,}028$$
$$D_- = 0{,}043$$ [34])

ergeben, während der Diffusionskoeffizient in Luft gegen Sauerstoff

$$D_{\text{Luft–Sauerstoff}} = 0{,}178$$

beträgt, also recht viel größer ist. Bei den anderen Gasen sind die Verhältnisse ähnlich. Die einfachste Annahme, die man gemacht hat, um diese Tatsache zu erklären, und auf die man auch jetzt zurückzukommen scheint, ist die, daß ein Ion aus einer Gruppe von Molekülen besteht, die sich um das geladene Teilchen herum kondensiert haben. Wir wollen im folgenden diese Auffassung als die Theorie des komplexen Ions bezeichnen (englisch: Cluster theory des Ions).

Eine andere neuerdings diskutierte Auffassung nimmt an, daß das Ion aus einem geladenen Atom oder Molekül besteht, jedoch einer sehr verstärkten Reibung ausgesetzt ist durch die Wirkung seiner Ladung auf die Häufigkeit der Zusammenstöße mit den umgebenden Gasmolekülen. Auf die mathematische Formulierung dieser Vorstellung kommen wir später, müssen jedoch hier schon die zugrunde liegenden Anschauungen erwähnen, weil erst durch sie die Problemstellung bei einer Reihe zu besprechender Experimentaluntersuchungen klargestellt wird.

Ein wichtiges, mit diesen Fragen in Zusammenhang stehendes Kapitel ist der Unterschied der Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen. Im allgemeinen sind die negativen Ionen die schnelleren. Die Theorie des komplexen Ions nimmt an, daß die schnelleren Ionen das kleinere Molekülaggregat darstellen, obwohl diese Ansicht natürlich keine Erklärung darstellt. Nach der Theorie, die in den Ionen einfach geladene Moleküle sieht, ist das Resultat ohne Zusatzhypothese nicht erklärbar; der Versuch einer solchen ist bisher nicht unternommen. Es hat den Anschein, als ob ein Zusammenhang der Größe $\frac{u_-}{u_+}$ mit dem elektropositiven oder negativen Charakter des Gases, in dem die Ionen sich befinden, existiert. So ist z. B. im elektropositiven Wasserstoff das

Verhältnis 1,41, in Sauerstoff nur noch 1,34 und in den stark elektronegativen Gasen Stickoxyd 1,1, Schwefeldioxyd und in Wasserdampf = 0,9 und in Chlor deutlich kleiner als 1 (letzteres nach vorläufigen unpublizierten Messungen von Franck). Auf einen weiteren Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Spannungsreihe kommen wir nachher. Auch dort ergibt sich, soweit bisher festgestellt ist, dieselbe Reihenfolge.

In den Tabellen ist in einer Spalte das Molekulargewicht des betreffenden Gases angegeben. Kaufmann[35]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß recht angenähert für die Beweglichkeit in verschiedenen Gasen die Beziehung gilt, daß sie umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht des Gases ist. In der Tat stimmt die Beziehung recht gut für Gase, für Dämpfe jedoch läßt sich ein solcher Zusammenhang nicht mehr ersehen. Eine theoretische Begründung dieser Regel folgt aus den Theorien von Lenard und von Sutherland (siehe weiter unten).

In fast allen Fällen, die in der Tabelle aufgeführt sind, sind die Messungen in technisch reinen Gasen vorgenommen worden, die ca. 1 bis 3 Proz. Verunreinigungen enthalten. Die Erfahrung lehrt, daß im allgemeinen der dadurch bedingte Fehler zu vernachlässigen ist, da die gewöhnlich vorkommenden Beimengungen auf die Beweglichkeit des normalen Gasions nicht viel Einfluß haben. Jedoch ist dies nicht bei jeder Beimischung der Fall. Zeleny[10]) machte schon bei den ersten Messungen auf den Einfluß des Wasserdampfes aufmerksam, der sich speziell, wie ja auch bei der Kondensation, bei den negativen Ionen zeigt. Er gibt z. B. an

	u_+	u_-
Luft trocken	1,36	1,87
feucht	1,37	1,51
Sauerstoff trocken	1,36	1,80
feucht	1,29	1,52.

Immer tritt eine merkliche Geschwindigkeitsverringerung bei den negativen Ionen ein, während bei den positiven Ionen kleine Änderungen, die manchmal sogar anscheinend Geschwindigkeitserhöhungen darstellen, vorkommen. Rutherford[36]) fand eine Beeinflussung der Beweglichkeit der negativen Ionen durch Alkoholdampf und durch Äther. Systematisch hat neuerdings Przibram[37, 38]) diese Frage untersucht. Er findet, daß Wasser, Alkohol, Fettsäuren und Chloroform die Beweglichkeit der negativen Ionen, dagegen Fettsäureester die der positiven herabdrücken. Der Einfluß ist weit größer, als er sein würde, wenn die Wirkung des Dampfes nur darin bestünde, daß sie die Dichte des

Gases, in dem die Ionen laufen, erhöht. Andere Substanzen, so z. B. die Kohlenwasserstoffe, wirken jedoch nur durch diesen Einfluß. J. J. Thomson[40]) hat darauf hingewiesen, daß die Substanzen, die eine OH-Gruppe besitzen, die Beweglichkeit der negativen Ionen stark herabdrücken und hat dies in einen bemerkenswerten Zusammenhang mit der Elektronegativität dieser Gruppe gebracht. Przibram zeigt, daß die Substanzen die stärkste Erniedrigung der Beweglichkeit hervorrufen, die in flüssigem Zustande assoziiert sind. Die ganze Frage steht in engem Zusammenhange mit der Wirkung der Ionen als Kondensationskerne. (Das Nähere darüber siehe in Przibrams Bericht in diesem Jahrbuch.)

Weitere Untersuchungen sind in Gasgemischen angestellt. Ihre Bedeutung beruht darin, daß sie ein gewisses Licht werfen auf die Frage der Masse des Gasions bzw. auf die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Masse. Nach der Theorie der Atomionen sollte man ohne weitere Hilfsvorstellungen (siehe weiter unten im theoretischen Teil) so viel Ionengruppen erwarten, wie verschiedene Gase in der Mischung vorhanden sind. De facto zeigt sich jedoch nur eine einzige Beweglichkeit. Blanc[41]) führte die Untersuchungen für Gemische von Luft und Kohlensäure und Luft und Wasserstoff durch. In erster Annäherung ergaben sich für die Beweglichkeit Werte, wie man sie nach der Regel, daß die Ionenbeweglichkeit umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist, erwarten sollte, wenn man ein mittleres Molekulargewicht einsetzt. Blanc konnte ferner zeigen, daß ein in Kohlensäure erzeugtes Ion in Luft die Beweglichkeit der Luftionen annimmt. Wenn schon hieraus deutlich wird, daß es auf den Kern des Ions nicht wesentlich ankommt, sondern hauptsächlich auf das umgebende Gas, so wird das noch deutlicher aus Wellischs[42]) Experimenten, der sein Hauptaugenmerk auf Gemische legte, die aus Gasen sehr verschiedenen Molekulargewichts bestanden. Er untersuchte z. B. Gemische von Schwefeldioxyd, Äthyläther und Luft und vor allem als extremstes Gemisch dasjenige von Methyljodid und Wasserstoff. Dies letzte Gemisch hat besondere Bedeutung auch dadurch, da in ihm, wie Wellisch beweist, die Ionen praktisch nur durch Zerspaltung von Methyljodidmolekülen gebildet werden, selbst wenn nur 6 mm Druck Methyljodid mit 750 mm Wasserstoff gemischt werden. Es kommt das hauptsächlich daher, daß die Dichte des Methyljodids bei diesem kleinen Druck noch größer ist als die von Wasserstoff bei hohem Druck, so daß die Röntgenstrahlen, die hier zur Ionisation verwandt werden, hauptsächlich im Methyljodid absorbiert werden. Auch hier ergibt sich nur eine Beweglichkeit, die

in dem eben zahlenmäßig angeführten Fall sich nicht wesentlich von der Beweglichkeit der Ionen in reinem Wasserstoff unterscheidet. Wellisch sucht diese Resultate in Einklang mit der Theorie der Atomionen zu bringen, indem er die Annahme einführt, daß die Ladung der positiven und der negativen Ionen dauernd von Molekül zu Molekül wandert, und da in dem angeführten Beispiel viel Wasserstoffmoleküle und wenig Methyljodidmoleküle vorhanden sind, so sollte die Ladung sich vorwiegend an den Wasserstoffmolekülen befinden. Die Berechtigung dieser Schlußweise wird von Franck[43] auf Grund von Versuchen über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen angezweifelt. Die Beweglichkeit dieser Ionen ist nach Rutherford[44] in Luft, nach Franck[43] in Luft, Stickstoff und Wasserstoff innerhalb der Beobachtungssphären, die hier bis zu 10 Proz. betragen mögen, identisch mit der Beweglichkeit der positiven Ionen des umgebenden Gases, trotzdem im Wasserstoff das Verhältnis der Mindestmasse dieser Ionensorte (da sie ja zum mindesten aus der Masse eines radioaktiven Atoms besteht) zu der Masse der Moleküle des umgebenden Gases größer als 100 ist. Eine Hilfsannahme von Wellisch[45] über den Transport radioaktiver Ionen wird durch Franck und Meitner[46] widerlegt, die zeigen, daß ein radioaktives Ion bei Sättigungsstrom seine Ladung während seiner ganzen Lebensdauer behält.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ist nicht häufig und dann zumeist in Luft bestimmt worden, obgleich gerade solche Bestimmungen von ionentheoretischem Interesse sind. Zu erwähnen sind vor allem die Arbeiten von Philips[47] und von Kovarik[26]; eine Diskussion der in Frage kommenden Punkte siehe auch bei Lusby[48].

Philips untersuchte die Beweglichkeit zwischen Temperaturen von 94^0 C absolut bis 411^0 C absolut und findet eine direkte Proportionalität zwischen Beweglichkeit und Temperatur. Nur in der Nähe des Kondensationspunktes der Luft gibt es Abweichungen. Bei 94^0 ist die Beweglichkeit halb so groß, als man sie nach der direkten Proportionalität erwarten durfte. Ferner unterscheiden sich u_+ und u_- bei dieser Temperatur nicht mehr. Nach Sutherland[49] werden die Philipsschen Beobachtungen noch besser wiedergegeben durch die Gleichung

$$u = \frac{A T^{\frac{1}{2}}}{1 + C/T},$$

auf die wir bei Besprechung der Theorien zurückkommen werden.

Ganz ähnliche Resultate wie Philips[47]) erhält auch Kovarik[26]), der die Untersuchungen auf Kohlensäure ausdehnt. In der Nähe des Kondensationspunktes sind bei ihm die Abweichungen von der direkten Proportionalität noch größer.

Bis zu hohen Temperaturen, wie sie z. B. in Flammen herrschen, darf man auf Grund der linearen Beziehung keine Extrapolation vornehmen. Das haben eine große Zahl von Untersuchungen der Flammenionen gezeigt; denn bei hohen Temperaturen scheint sich das Ion zu vereinfachen. Das negative wird zum Elektronion und das positive höchstwahrscheinlich zum Atomion. Dieses Verhalten bei hohen Temperaturen ist in genaue Parallele zu setzen zu dem bei tiefen Temperaturen und hohen Feldstärken. Immer haben wir über einen gewissen Bereich hin lineare Proportionalität mit dem betreffenden Parameter, bis bei einem gewissen kritischen Wert, der für jedes Gas verschieden ist, die Proportionalität aufhört, und ein weit schnelleres Anwachsen der Beweglichkeit als proportional diesem Parameter stattfindet. Wir haben es jenseits dieser Punkte also nicht mehr mit dem normalen Gasion zu tun, sondern mit einfacher gebauten Ionen, den Elektron- und den Atomionen oder zum Teil wohl auch mit Zwischenstufen zwischen diesen und dem normalen Ion.

Das Verhalten der Ionen in diesen Grenzgebieten ist von besonderem Interesse, da es anscheinend einen weitgehenderen Aufschluß über die Natur des Gasions und den zwischen ihm und den Molekülen wirkenden Kräften zu erteilen imstande ist. Jedoch liegen noch nicht sehr viele Arbeiten hierüber vor. Daher mag vielleicht auch noch ein Teil der sich bei ihrer Besprechung ergebenden Schlußfolgerungen sich später als nicht vollkommen richtig erweisen.

Am meisten ist hier das Gebiet der Flammenionen behandelt. Auf alle Arbeiten bis ins einzelne einzugehen, führt zu weit. Es mag daher auf die Zusammenstellungen der Resultate bei J. J. Thomson, Elektrizität in Gasen, ferner bei E. Gold[50]), H. A. Wilson[51]) und Lusby[48]) hingewiesen werden. Für die Beweglichkeit der negativen Ionen fanden H. A. Wilson[8]), G. Moreau[52]), E. Marx[53]) in der Bunsenflamme eine Beweglichkeit von ca. 1000 cm pro Sekunde, während die positiven Ionen viel kleinere Werte zwischen 60 und 250 cm haben sollten und zwar unabhängig davon, ob und durch welchen Salzzusatz die Flamme leitend gemacht wurde. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Resultate anscheinend durch ungenügende Berücksichtigung der Änderung des Potentialgefälles bei Salzzusatz ungenau sind. Für die negativen Ladungsträger haben das H. A. Wil-

son[51]) und E. Gold[50]) bewiesen. Beide erhalten auf Grund verschiedener Methoden einen Wert von ungefähr 10000 cm; eine große Genauigkeit kann die Zahl nicht für sich beanspruchen, jedoch stimmt sicher die Größenordnung. Man kann daher aus dieser äußerst großen Beweglichkeit mit großer Sicherheit schließen, daß in der Leuchtgasflamme von ungefähr 1600—1700° C die negative Elektrizität durch Elektronen transportiert wird. Sehr wichtig wäre es, wenn man die Temperaturen genau feststellen könnte, bei denen sich das Elektron zum Ion umbildet; hierüber liegen nur wenige qualitative Resultate vor. Mac Clelland[54]) hat zuerst gezeigt, daß Ionen, die man aus der Flamme absaugt, mit fallender Temperatur sehr an Beweglichkeit einbüßen; jedoch gehören seine Resultate nicht ganz hierher, da bei seiner Anordnung sich schließlich langsame Ionen bilden und folglich die Vorgänge stark beeinflußt werden durch Abscheidung der Kondensationsprodukte der Flamme bei den Ionen. Daß dem so ist, zeigen deutlich die vorher zitierten Resultate von de Broglie[28]), die bei der Vermeidung der Kondensationsprodukte aus der Flamme normale Ionen absaugen konnten. H. A. Wilson[8]) hat dann die Beweglichkeit der Ionen in mit Salzdämpfen gesättigter Luft von schätzungsweise 700° C bestimmt und dabei für die negativen Ionen den Wert von 26 cm pro Sekunde erhalten, ein Wert, aus dem man schließen kann, daß hier schon auf einem Teil seines Weges der negative Ladungsträger ein Elektron ist, da die lineare Extrapolation zu niedrigeren Werten führen würde. Für die positiven Ionen ergibt sich bei den einwertigen Metallen *Li*, *Na*, *Ka*, *Rb*, *Cs* der Wert von 7,2 cm und bei den zweiwertigen *Ba*, *Sr*, *Ca* der Wert von 3,8 cm. Da die Messungen hier in Luft angestellt sind, so gestatten sie keinen direkten Vergleich mit den Resultaten der Leuchtgasflamme; denn die Temperaturen, bei denen das Elektron sich von der Materie befreit, hängen weitgehend von der Natur des Gases ab, in dem es sich befindet. Das konnten Franck und Pringsheim[55]) beweisen, die das Verhalten der Chlorwasserstoffflamme untersuchten. Es ergab sich in ihr bei einer Temperatur von ca. 1700° C, daß die negativen Ionen langsamer waren als die positiven, also sicher nicht einfache Elektronionen waren. Eine Bestimmung der Temperaturen, bei denen in verschiedenen Gasen die Elektronen sich von der Materie frei machen, also ohne Beladung mit Materie existieren können, würde eine wichtige Unterlage ergeben für eine quantitative Berechnung der zwischen Elektron und Molekül wirkenden Kräfte.

Eine besondere Kenntnis der positiven Flammenionen verdanken

wir einer neueren Arbeit von Lusby[48]), der auf die oben erwähnte Fehlerquelle bei der Bestimmung des Potentialgradienten bei den früheren Beobachtern hinwies. Er erhielt Resultate, die aus folgender Tabelle hervorgehen mögen:

Absolute Temperatur	Beweglichkeit der pos. Ionen	
	einwertige Metalle	zweiwertige Metalle
1950°	350	350
1700	320	320
1450	290	290
1370	115	115
1300	42,5	42,5
1220	25,5	20,5
1150	12,2	6,2

Die Werte sind also merklich höher als die früheren. Zwischen 1950° und 1300° C absolut ist die Beweglichkeit, wie auch die älteren Autoren angeben, unabhängig von dem zugesetzten, ionenbildenden Salz, während bei den tieferen Temperaturen sich, wie oben bei H. A. Wilson, die Gruppen der zweiwertigen von denen der einwertigen unterscheiden. Trägt man die Resultate in Kurvenform auf, so sieht man in der Gegend von 1350° einen jähen Abfall der Beweglichkeit mit abnehmender Temperatur, während oberhalb dieses Punktes die Beweglichkeit mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur anzusteigen scheint. Lusby[48]) deutet seine Resultate im Sinne der Theorie des komplexen Ions und nimmt an, daß bei 1350° der Vorgang der Anlagerung der Moleküle beginnt. Die Unabhängigkeit der Beweglichkeit oberhalb 1350° von den ionenbildenden Metallen erklärt er durch die Annahme, daß die Ladung vom Metallion auf ein Wasserstoffatom übergeht, und daß so, unabhängig von dem eingeführten Metall, immer nur die Beweglichkeit von Wasserstoffionen festgestellt wird. Die zur Stütze dieser Auffassung ausgeführte Rechnung, die sich auf Langevins[2]) Theorie der Beweglichkeit aufbaut, scheint dem Referenten jedoch nicht auf vollkommen sicherer Grundlage zu stehen, da über die Größe der freien Weglänge der geladenen Moleküle die Ansichten noch zu wenig gefestigt sind. Die Methode, die Lusby für seine Messungen anwandte, ist die oben beschriebene von H. A. Wilson. Folglich besteht auch bei diesen Resultaten der oben erwähnte Zweifel, den H. A. Wilson selbst gegenüber seiner Methode geäußert hat. Er bezieht sich, wie noch einmal erwähnt werden mag, auf die Berechtigung der Annahme,

daß die Ionen von dem Moment ihrer Erzeugung bis zur Abscheidung an den Elektroden dauernd geladen sind. Ist das nicht der Fall, so sind die Zahlen mit einem Faktor, der größer als 1 und für die verschiedenen Metallionen verschieden groß ist, zu multiplizieren. Wilson[56]) macht einen Versuch, die Größe dieses Faktors aus der Leitfähigkeit und der Thomsonschen[57]) Theorie der Flammenleitung zu berechnen und schließt daraus, daß sich die wirklichen Beweglichkeiten der Metallionen in der Flamme umgekehrt wie die Wurzel des Atomgewichts des betreffenden Metalles verhalten. Um diese Frage zu prüfen und ferner, um festzustellen, ob bei den großen Geschwindigkeiten noch die einfachen Gesetze für die Beweglichkeit gelten, wird es von Wert sein, diese Versuche bei möglichst verschiedenen Gasgeschwindigkeiten und Feldstärken oder am besten unter Anwendung einer anderen Methode durchzuführen.

Prinzipiell ähnlich wie bei hohen Temperaturen liegen, wie schon erwähnt, die Verhältnisse bei tiefem Druck. Auch hier liegen neben den älteren Arbeiten, z. B. den von Rutherford[20]), Langevin[2]), Wellisch[24]), die sich hauptsächlich mit der Frage der umgekehrten Proportionalität zwischen Beweglichkeit und Druck beschäftigen, eine Zahl neuerer Arbeiten vor, die sich hauptsächlich mit der Grenze der Gültigkeit dieses Gesetzes beschäftigen. Wir wollen wie oben das Verhalten der negativen Ionen von dem der positiven trennen. Schon Rutherford[20]) und Langevin[2]) fanden, daß das Gesetz $p \cdot u = \text{const}$ für die negativen Ionen bei relativ hohen Drucken nicht streng erfüllt ist. Weitgehender hat Kovarik[26]) in Luft und Kohlensäure das Gesetz geprüft. Er trägt seine Resultate in Kurvenform auf, so zwar, daß p als Abszisse und $p \cdot u$ als Ordinate gewählt wird. Es zeigt sich dann, daß in trockener Luft das Gesetz erfüllt ist bis zur Grenze von 200 mm Druck. Von da ab steigt die Kurve langsam an, bis sie bei etwa 100 mm mit einem Knick jäh in die Höhe steigt. Hier liegt also der Druck, bei dem das Ion einfacher wird. In Kohlensäure erhält er gleiche Resultate, nur scheint der Knickpunkt der Kurve bei etwas höheren Punkten zu liegen. Ein Einfluß von Feuchtigkeit auf die Lage des Knickpunktes wird festgestellt. Eingehender beschäftigt sich mit dieser Frage Townsend[58]) und sein Schüler Lattey[59]). Das Resultat dieser Arbeiten, soweit es die Beweglichkeit negativer Ionen betrifft, ist folgendes: In Luft wird der Druck, bei dem das Ion sich von der Materie frei macht, weitgehend modifiziert durch Spuren von Feuchtigkeit. Bei abnehmender Feuchtigkeit rückt dieser Druck zu immer höheren Werten, und eine Konstanz ist erst zu erzielen nach

tagelangem Trocknen mit Phosphorpentoxyd. Ferner wird dieser kritische Druck beeinflußt durch die Feldstärke. Bei Anwachsen derselben verschiebt er sich zu höheren Werten. (Man sieht, daß man bei diesen Arbeiten schon bei der Grenze der Gültigkeit der Definition der Beweglichkeit angelangt ist.) Bei gegebener Feldstärke liegt der Druck in trockenen Gasen in Kohlensäure am tiefsten, bei Luft höher und am höchsten bei Wasserstoff. Luft und Kohlensäure nahmen hier also eine umgekehrte Reihenfolge wie bei Kovarik ein.

Eng verknüpft mit diesen Arbeiten sind die in der Tabelle der Beweglichkeiten angegebenen hohen Werte für die negativen Ionen in reinem Helium, Argon und Stickstoff sowie die Beeinflussung derselben durch Verunreinigungen. Franck[30, 31]) ordnet die Gase in eine vorläufige Spannungsreihe und vertritt die Ansicht, daß, je stärker die Affinität des betreffenden Gases zu den Elektronen ist, um so tiefer der Druck liegt, bei dem die Elektronen sich von der Materie frei machen. Bei den Edelgasen und Stickstoff soll schon bei Atmosphärendruck wegen der kleinen Affinität dieser Gase der Punkt erreicht sein. Daher sind bei Atmosphärendruck die negativen Ladungsträger in diesen Gasen schon Elektronen. Im Gegensatz zur normalen Gasionbeweglichkeit ist die Geschwindigkeit dieser Ladungsträger ungeheuer empfindlich gegen kleine Verunreinigungen, besonders durch elektronegative Gase. Kleine Bruchteile eines Prozents Sauerstoffs, Stickoxyds, Wasserdampfs, Chlors bewirken sofort ein Anlagern von Materie an die Elektronen und daher ein Sinken der Beweglichkeit von z. B. 200 cm in der Sekunde, im Stickstoff bis auf 1,3 cm. Hat sich aber einmal durch kleine Verunreinigungen so viel Materie angelagert, daß man ein normales Ion erhält, so ist die Beweglichkeit desselben gegen weitere Verunreinigungen ebenso unempfindlich wie sonst die normalen Ionen. Diese Tatsache rechtfertigt die Angabe der Beweglichkeit in der Tabelle, wenn die betreffenden Gase etwas verunreinigt sind, da ja nur unter diesen Bedingungen negative normale Ionen erhalten werden. Die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit der Elektronen festzustellen, ist bisher vergeblich versucht worden, da es wegen der ungeheuren Empfindlichkeit der Teilchen gegen Verunreinigungen sich als nicht möglich erwies, den Reinheitsgrad bei den verschiedenen Drucken mit genügender Sicherheit konstant zu halten. Gerade diese Frage wäre jedoch von einem gewissen Interesse, um festzustellen, ob für die Elektronen bei hohen Drucken die einfachen Gesetze der Ionenbeweglichkeit gelten.

Aus der Lebensdauer, welche die Ladungsträger in den verschie-

denen Gasen hiernach als Elektronen ohne Massenanlagerung besitzen, und aus dem Einfluß der Verunreinigungen hat Franck folgende vorläufige Spannungsreihe der Gase aufgestellt: Neon, Helium, Argon, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickoxyd, Wasserdampf, Chlor. Man sieht, daß die Reihenfolge praktisch dieselbe ist, wie die weiter oben angegebene für das Verhältnis der Beweglichkeiten der positiven zu dem der negativen Ionen. Da Wasserdampf sich elektronegativer als Luft gezeigt hat, so ist auch die oben angeführte Beeinflussung des Druckes, bei dem die Elektronen in Luft von der Materie sich frei machen können, durch Wasserdampf verständlich. An diesen Punkt knüpfen sich auch die Zusammenhänge zwischen Ionenbeweglichkeit mit anderen Erscheinungen der Gasentladung und der Optik. Auf einen solchen Zusammenhang hat zuerst Warburg[60]) bei Spitzenentladung, dann Przibram[61]) bei Teslaentladung und auf Grund der neueren Daten allgemeiner Franck[30, 31]) hingewiesen. Die Einzelheiten führen hier zu weit vom Thema; wegen ihrer muß auf die Originalarbeiten hingewiesen werden. Eine systematische Fixierung der Drucke, bei denen das Freiwerden der Elektronen erfolgt, in einer großen Reihe von Gasen wird wahrscheinlich ein quantitatives Maß für die Elektronenaffinität ergeben.

Die Abhängigkeit der positiven Ionen vom Druck hat bei allen älteren Arbeiten eine strenge Erfüllung des Gesetzes $p \cdot u = \text{const}$ bis zu wenigen Millimetern Quecksilber gefunden. Bei noch tieferen Drucken wird die Ionisation so schwach, daß es schwer fällt, Beweglichkeitsmessungen anzustellen. Todd[62, 63]) hat neuerdings diese Schwierigkeit umgangen, indem er die positiven Ionen durch ein glühendes, mit Aluminiumphosphat bestrichenes Metallblech erzeugte. So gelang es ihm, bis zu tieferen Drucken zu kommen, und er fand hier nun ein ganz ähnliches Verhalten der positiven Ionen, wie es die negativen schon bei höheren Drucken zeigen. Es nimmt also von einem gewissen Druck an die Beweglichkeit wiederum viel schneller zu als umgekehrt proportional dem Druck. Untersucht wurde eine

Gas	Druck in mm Hg	Atomgewicht	Rel. Dichte bei den betr. Drucken
H_2	12	2	1
CH_4	1,75	16	1,16
Luft	1,0	30	1,06
CO_2	0,7	44	1,25
SO_2	0,45	64	1,28

Reihe von Gasen, und wiederum wurde hier ein Einfluß der Feuchtigkeit gefunden. Die vorstehende Tabelle gibt für die von Todd untersuchten Gase die Resultate wieder.

Die relative Dichte der Gase bei den betreffenden Drucken habe ich beigefügt, um darauf hinzuweisen, daß die Gasdichte, bei der das positive Ion einfacher wird, sich scheinbar bei allen untersuchten Gasen sehr wenig unterscheidet. Vielleicht ist sie sogar in allen dieselbe, da die Abweichungen durchaus in der Grenze der Beobachtungsfehler liegen. Todd[63]) hält seine Resultate, und darin wird man ihm beipflichten, für eine starke Stütze der Theorie des komplexen Ions. Er weist durch besondere Stichproben nach, daß bei den tiefsten Drucken, bei denen er gemessen hat, noch eine Proportionalität zwischen Feldstärke und Ionengeschwindigkeit besteht. Ferner berechnet er die Größe der Molekülaggregate, die ein Ion bilden sollen, auf Grund von Langevins[2]) Theorie, indem er die Beeinflussung der freien Weglänge der Ionen durch ihre Ladung vernachlässigt. Man muß also über die Grundlagen dieser Rechnung, wie oben bei Lusby sagen, daß sie wohl nicht als sehr sicher angesehen werden können.

Die dritte Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Ionen so zu steigern, daß man an die Grenze der Gültigkeit der Gesetze der Beweglichkeit kommt, besteht, wie oben erwähnt, in der Steigerung der Feldstärke. Hier gilt, das Gesetz

$$\frac{v}{\mathfrak{E}} = u$$

Geschwindigkeit des Ions, dividiert durch Feldstärke = Beweglichkeit zu prüfen. Bei Atmosphärendruck sind hiervon nur zweimal Abweichungen gefunden. Franck[21]) fand bei Untersuchung der Beweglichkeit der Ionen der Spitzenentladung, daß hier im Entladungsfelde selber, wenn das Potentialgefälle sehr hoch war, gegen 10000 Volt/cm, merkliche Abweichungen von der Beweglichkeit vorkamen. So findet er für die Luft für die negativen Ionen Werte von ca. 12 cm/sec, für die positiven Ionen solche von ungefähr 3 cm/sec. In unreinem Stickstoff aus einer Bombe sind die Werte für die negativen Ionen noch viel größer, jedoch mit der angewandten Apparatur nicht genau fixierbar. Franck[21]) berechnet unter der Annahme, daß die Umbildung von Elektronen in ein Ion durch Massenanlagerung plötzlich erfolgt, den Weg, den der negative Ladungsträger als Elektron zurücklegt, in Luft bei dem Felde von ca. 10000 Volt/cm zu 7 mm. Wurden die Ionen aus dem starken Felde in ein schwaches überführt, so zeigte sich wieder normale Beweglichkeit. Wie man sieht, sind die Verhältnisse

also vollkommen analog den bei tiefen Drucken. Auch die Tatsache, daß der unreine Stickstoff eine stärkere Abweichung ergibt, stimmt mit dem oben Ausgeführten überein. Natürlich ist hier wieder die Frage als offen zu bezeichnen, ob man bei diesen Geschwindigkeiten überhaupt noch von einer Beweglichkeit sprechen darf.

Diese Resultate wurden durch Chattock[64]) und Tyndall[65, 66]) durchaus bestätigt bei Untersuchung der Stärke des elektrischen Windes mit Spitzenentladung. Chattock und Tyndall[64, 65]) untersuchten hauptsächlich Wasserstoff auf diese Methode und fanden für die negativen Ionen bei hohen Feldstärken ein ähnliches Verhalten, wie es sich in Stickstoff und Edelgasen bei kleinen Feldstärken gezeigt hatte. In reinem Wasserstoff scheint die Beweglichkeit sehr groß und nimmt durch geringe Verunreinigungen stark ab. Ganz eindeutige Resultate können Chattock und Tyndall fürs erste nicht angeben, da sie durch eine Rückentladung der Gegenelektrode zur Spitze gestört wurden. Das Resultat ist interessant, da Warburg[60]), wie vorher angedeutet, gerade bei Spitzenentladung aus dem Einfluß kleiner Verunreinigungen des Gases auf die Stromstärke bei negativer Spitze in Stickstoff, Helium, Argon und Wasserstoff auf eine analoge Beeinflussung der Beweglichkeit geschlossen hatte. Bei kleinen Feldstärken ergibt ganz reiner Wasserstoff wiederum normale Ionen. Daß der Einfluß der Feldstärke bei reinem Wasserstoff so stark hervortritt, erklärt sich ungezwungen aus seinem elektropositiven Charakter.

Am Schlusse der Besprechung der Beweglichkeit des normalen Gasions sei auf das Kapitel der mehrfach geladenen Ionen hingewiesen. Was ihre Entdeckung durch Townsend und die Diskussion über die Auslegung der Resultate betrifft, so mag darüber auf die Arbeiten von Townsend[67]) und seinen Schülern[68]), ferner von Franck und Westphal[69, 70]), Millikan und Fletcher[71]), Duane[72]) hingewiesen werden. Wenn es sich, was nach Meinung des Referenten mehr als wahrscheinlich ist, in den beobachteten Fällen wirklich um doppelt geladene Ionen handelt, so folgt aus Franck und Westphals Arbeiten, daß die Beweglichkeit der doppelt geladenen Ionen sicher nicht größer, vielleicht jedoch kleiner ist als die der einfach geladenen, während die Diffusion dieser Ionensorte höchstens halb so groß, vielleicht aber noch kleiner ist als bei den einfach geladenen Ionen.

Langsame Ionen.

Die Zahl der Arbeiten über die langsamen Ionen, die nach Langevin[83]), der sie in der freien Atmosphäre fand, auch öfters

Langevinsche Ionen genannt werden, ist in den letzten Jahren so sehr angewachsen, besonders wenn man die luftelektrischen Messungen mit hinzurechnet, daß eine vollständige Besprechung einen gesonderten Bericht erfordern würde. Das Folgende ist daher nur als ergänzender Anhang gedacht, und es soll versucht werden, darin die wesentlichen Resultate über die Beweglichkeit langsamer Ionen zusammenzufassen.

Unter langsamen Ionen versteht man die ganze Klasse der Ionen, die durch Anlagerung von normalen Ionen an Kerne verschiedenster Größe erfolgt. Ihre Beweglichkeit variiert zwischen 0,01 cm und 0,0003 cm. Ihr Auftreten ist bei einer ganzen Reihe von Ionisationsprozessen nachgewiesen worden. Townsend[73]) fand sie in chemisch frisch hergestellten Gasen, hauptsächlich in elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff, Mac Clelland[54]) bei Flammen und glühenden Körpern, Lenard[75]) bei ultraviolett bestrahlter Luft, Kähler[76]) und Aselmann[77]) bei der Wasserfallelektrizität, E. Bloch[78]) beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten, L. Bloch[79]) bei den von der Nernstlampe emittierten Ionen, Harms[80]) bei der Ionenemission durch Phosphor, Becker[81]) bei der Quecksilberfall-Elektrizität und Becker und Baerwald[82]) bei der Ionisation mit Lenardstrahlen. Die Liste ließe sich noch verlängern. Auf einen Zusammenhang, der bei fast allen dieser Prozesse eine Rolle zu spielen scheint, hat Langevin hingewiesen. Nach ihm treten immer dann langsame Ionen auf, wenn bei einem Ionisationsprozeß ein chemischer Prozeß gleichzeitig sich abspielt. Hauptsächlich durch Arbeiten von de Broglie[84]), Lenard[85]), Lusby[86]), Pollock[87]) weiß man jetzt, daß die Bildung langsamer Ionen so erfolgt, daß außer normalen Ionen Kerne gebildet werden, an die sich die Ionen anlagern. De Broglie[84]), Lenard[85]) und Becker[88]) haben die Kondensationskerne und ihre Bildung von den Ionen getrennt nachgewiesen und gezeigt, daß bei Vermeidung der Kerne normale Ionen erhalten werden, und daß umgekehrt durch Zulassen der Kerne auf unabhängige Weise erzeugte normale Ionen in langsame Ionen umgewandelt werden. Auch ein Altern der Ionen bewirkt (siehe Becker), wenn nur sorgfältig alle Kerne vermieden werden, keinen Übergang von normalen Ionen in langsame Ionen. Wenn Kerne verschiedener Größe vorhanden sind, so erhält man natürlich Ionen sehr verschiedener Beweglichkeit, die zwischen 0,02 cm pro Sekunde (E. Bloch[78]), I. Pollock[87])) und 0,0003 cm variieren. Einige Arbeiten haben hier eine allmähliche Abnahme des Mittelwertes der Beweglichkeit mit zunehmendem Alter festzustellen versucht, jedoch rührt der beobachtete Effekt wohl nur daher, daß die schnelleren

Ionen durch Diffusion und Wiedervereinigung eher ausscheiden als die langsamen.

Theoretisches.

Es liegen eine ganze Reihe von Versuchen, eine quantitativ brauchbare Theorie der Ionenbeweglichkeit aufzustellen, vor, ohne daß bisher das Ziel als vollkommen erreicht gelten kann. Die Hauptschwierigkeit liegt in der richtigen Berücksichtigung der elektrischen Kräfte, die das geladene Ion auf die ungeladenen Moleküle ausübt.

Man kann zwei Klassen von Theorien der Beweglichkeit unterscheiden, die sich im Endresultat dadurch wesentlich voneinander unterscheiden, daß die eine, wenn nicht besondere Zusatzannahmen eingeführt werden, eine starke Abhängigkeit der Beweglichkeit des Ions von der Masse ergibt, die andere eine schwache. Das Problem ist ganz analog den Resultaten, die die verschiedene Berechnungsweise der Diffusion zweier Gase ineinander ergeben hat. Wir entnehmen, um dies klar zu machen, folgende Tabelle einer Arbeit Wellischs[89]):

u		D	
$\sim \frac{\lambda}{\sqrt{m}}$	Klasse 1	$\sim \frac{\lambda}{\sqrt{m}}$	(O. E. Meyer)
$\sim \lambda \sqrt{\frac{m+M}{M \cdot m}}$	Klasse 2	$\sim \lambda \sqrt{\frac{m+M}{M \cdot m}}$	Maxwell-Stefan

Hier bedeutet u die Beweglichkeit, D den Diffusionskoeffizienten, m die Masse des Ions bzw. des diffundierten Gasmoleküls, M die Masse des Moleküls des Gases, in dem das Ion bzw. das diffundierte fremde Molekül sich befindet.

Wir wollen als ein Beispiel der ersten Klasse eine Herleitung von Langevin[2]) geben und bei den anderen nur auf die Abweichungen eingehen. Sei u die Geschwindigkeit des Ions durch seine Wärmebewegung, λ seine mittlere freie Weglänge, so ist die Stoßzahl bekanntlich in einer Sekunde $\frac{u}{\lambda}$ und die Zahl der Zusammenstöße, die zwischen den Grenzen der freien Weglänge x und $x + dx$ liegen, ist

$$\frac{u}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx.$$

Die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen beträgt, wenn die freie Weglänge $= x$ ist,

$$\frac{x}{u}.$$

Während dieser Zeit durchfällt das Ion den Weg

$$l = \frac{1}{2} g t^2 = \frac{1}{2} g \frac{x^2}{u^2}.$$

Da die Beschleunigung g durch das elektrische Feld $\frac{\mathfrak{E} e}{m}$ beträgt, wobei $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, e die Elementarladung und m die Masse des Ions bedeutet, so erhalten wir für den in der Sekunde zurückgelegten Weg, also für die Geschwindigkeit des Ions bei der Feldstärke $\mathfrak{E}$, den Ausdruck

$$V = \frac{\mathfrak{E} e}{2 m \lambda u} \int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \frac{\mathfrak{E} e \lambda}{m u}$$

und für die Beweglichkeit

$$v = \frac{\lambda e}{m \cdot u}. \tag{1}$$

In der Literatur findet sich diese Gleichung unter dem Namen der Langevinschen Gleichung. Einen ganz ähnlichen Ausdruck hatte vorher Riecke[90]) erhalten. Er lautet:

$$v = \frac{2}{3} \frac{\lambda e}{m u}. \tag{2}$$

Zwei weitere Theorien, nämlich die von Lenard[91]) und Thomson[92]) ergeben zwar eine geringe bzw. gar keine Abhängigkeit von der Masse des Ions, gehören aber wegen ihrer Herleitung doch zu dieser Gruppe. Sie sind abgeleitet unter Berücksichtigung der Tatsache, daß ein unter der Einwirkung des elektrischen Feldes sich bewegendes Ion nicht vollkommen zur Ruhe kommen kann bei einem Zusammenstoß mit einem Molekül. So erhielt Lenard:

$$v = \frac{\lambda e}{u} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{2 m} \right), \tag{3}$$

wo M die Masse des Gasmoleküls bedeutet, und J. J. Thomson erhält

$$v = \frac{\lambda e}{u m} p \sqrt{\frac{m}{M}}, \tag{4}$$

wo p einen Zahlenfaktor bedeutet. Setzt man in (1—3), ohne Rücksicht auf die Änderung der freien Weglänge des Ions durch seine Ladung, die gewöhnliche Gleichung für die freien Weglängen von Molekülen ein, so wird die Beweglichkeit in (1) und (2) proportional der Wurzel m, in (3) ergibt sich jedoch nur eine geringe Abhängigkeit von m. Ebenfalls folgt aus Gleichung (3), daß die Beweglichkeit in erster Annäherung umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht des umgebenden Gases sein muß. Aus Gleichung (4) kann durch das Einsetzen der Beziehung

$$\alpha \Theta = \frac{1}{2} m u^2$$

u und m eliminiert werden. Unter Benutzung der Werte für λ nach der gewöhnlichen kinetischen Gastheorie lassen sich Gleichung (1—3) auch an der Erfahrung prüfen. Man erhält unter der Annahme, daß die Ionen Molekulardurchmesser haben, viel zu große Werte der Beweglichkeit aus diesen Theorien. Gleichung (4) läßt sich wegen des unbekannten Faktors p nicht prüfen.

Um in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu kommen, gibt es zunächst zwei Wege. Der erste nimmt die Masse des Ions entsprechend größer an und berechnet die Zahl der das Ion konstituierenden Moleküle nun umgekehrt aus der Beweglichkeit. Das ist der früher allgemein eingeschlagene Weg, den wir als Theorie der komplexen Ionen bezeichnet haben. Auf diese Weise ergibt sich z. B. nach Langevin[2]), daß die positiven Luftionen aus mindestens 10 Molekülen bestehen. Der zweite Weg besteht darin, daß man an der Vorstellung der Molekülionen bzw. Atomionen festhält und auf Grund geeigneter Annahmen eine Verkürzung der freien Weglänge des Ions durch seine anziehenden Kräfte auf die Moleküle einsetzt. Es ist das eine Vorstellung, die für die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur bekanntermaßen schon mit Erfolg von Sutherland und Reinganum angewendet worden ist. Diesen Weg hat Wellisch[24]) beschritten. Er geht wiederum aus von Langevins Gleichung

$$v = \frac{\lambda e}{m \cdot u}.$$

Zu einer Berechnung der freien Weglänge λ gelangt er, indem er ähnlich wie Langevin (siehe später) die potentielle Energie des Ions auf das polarisierbar gedachte dielektrische Molekül in Rechnung setzt. Die Polarisation des Moleküls durch das elektrische Feld im Kondensator läßt sich vernachlässigen. Für λ ergibt sich der Ausdruck

$$\lambda^{-1} = \pi n \sqrt{1 + \frac{m}{M}}\, \sigma^2 \left\{1 + \frac{2R}{Mv^2}\right\}.$$

Es bedeutet hier σ die Radiensumme von Molekül und Ion, R ist das Potential des Ions auf das Gasmolekül, n die Loschmidtsche Zahl. Der Ausdruck unterscheidet sich von dem für ein nichtgeladenes Molekül gültigen nur durch den Teil, der sich in der geschlängelten Klammer befindet. Der Einfluß der Ladung beruht also nur in einer scheinbaren Vergrößerung der Querschnittssumme. Für das Potential findet Wellisch wie vor ihm Langevin (siehe später)

$$R = \frac{K-1}{8\pi n} \cdot \frac{e^2}{\sigma^4},$$

wo K die Dielektrizitätskonstante des Gases bedeutet. Durch Einführung der bekannten Beziehungen der Größen der kinetischen Gastheorie zur inneren Reibung und zur Dichte erhält er die komplizierte Endgleichung

$$v = \frac{A\eta}{\varrho p} 4 \cdot \sqrt{2} \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{s'}{s}\right)^{-2} \left\{1 + \frac{4(K-1)e^2}{\pi n M u^2 (s+s')^4}\right\}^{-1}$$

wo η die innere Reibung bedeutet, ϱ die Dichte, $A = n \cdot e$, $\frac{s}{2}$ der Radius, des Moleküls, $\frac{s'}{2}$ der Radius des Ions. Die anderen Bezeichnungen sind dieselben wie oben. In der Tat hat Wellisch diese Gleichung für den Mittelwert der Beweglichkeit positiver und negativer Ionen bei einer Reihe von Gasen innerhalb der Beobachtungsfehler bestätigt gefunden; Schwierigkeiten haben sich jedoch bei Anwendung der Gleichung auf die Ionenbeweglichkeit in Gasgemischen ergeben, wie weiter oben ausgeführt.

Wir kommen jetzt zur zweiten Klasse der Theorien, welche sich auf Maxwells bzw. Stefans Gleichungen der kinetischen Gastheorie aufbauen. Den ersten Versuch mit dieser strengen Form der kinetischen Gastheorie, anschließend an Maxwells Grundgleichungen, hat Langevin[93]) unternommen. Seine Gleichungen sind sehr kompliziert und waren zum Teil nur durch graphische Integrationen lösbar. Sie haben daher, bis sie jetzt ganz neuerdings durch Reinganum[94]) aufgenommen und erweitert wurden, keinen Vergleich mit den Resultaten des Experiments erfahren. Wir wollen daher Langevins Gleichung sofort in der vereinfachten Form bringen, die ihr Reinganum gegeben hat, indem er die graphische Lösung durch eine Formel wiedergab. Sie lautet:

$$v = \frac{3e\sqrt{\frac{\pi(m+M)}{hmM}}}{8n\sigma^2\left\{1 + 1{,}485\,\mu \cdot 10^{-\frac{0{,}5253}{\mu}}\right\}}.$$

Hier sind die Bezeichnungen wieder dieselben wie oben. Ferner bedeutet $h = \frac{n}{2p}$, wo $p = \frac{RTnM}{X}$ ist. X ist das Molekulargewicht des Gases. Das in der geschweiften Kammer befindliche Glied ist wiederum dasjenige, das durch die Anziehungskräfte des Ions auf die Moleküle eine scheinbare Vergrößerung der Querschnittssumme σ hervorruft. Bei Langevin-Reinganum wird wie bei Wellisch dieses Glied aus der Annahme gewonnen, daß die Moleküle als dielektrische Kugeln anzusehen sind. Die Größe μ in dieser Klammer ist gleich der Wurzel aus dem

bei Wellisch mit R bezeichneten Potential des Ions auf das Molekül, wird also

$$\mu = \sqrt{R} = \sqrt{\frac{K-1}{8\pi n}\frac{e^2}{\sigma^4}}.$$

Reinganum vergleicht die Resultate, die diese Formel für verschiedene Gase ergibt, mit dem Experiment. Es zeigt sich, wie überhaupt bei dieser gesammten Gruppe von Theorien, daß die Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Masse des Ions in Gasgemischen gut wiedergegeben wird, daß man aber mit der Annahme, das Ion habe denselben Radius wie das Molekül, auf diese Weise nicht auskommt. Reinganum versucht trotzdem, an dieser Auffassung festzuhalten und glaubt, daß der Fehler in einer ungenauen Berücksichtigung der scheinbaren Vergrößerung der Ionenquerschnittssumme durch die elektrische Ladung läge.

Auf prinzipiell ähnlicher Grundlage basiert Sutherlands[49]) Theorie der Beweglichkeit. Er geht von Stefans Diffusionsgleichung aus und berechnet den Reibungswiderstand, den ein Ion vom Molekülquerschnitt im Gase hiernach erfährt. Wiederum geht ein Glied ein, das die scheinbare Vergrößerung der Molekülquerschnittssumme durch die elektrischen Kräfte wiedergeben soll.

Ganz verschieden von den bisherigen Methoden ist jedoch der Weg, den Sutherland anwendet, um diese zu berücksichtigen. Er benutzt dazu seine bekannte Gleichung, die er für die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur aufgestellt hat, auch für die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und erhält also

$$v = \frac{A\,T^{\frac{1}{2}}}{1 + C/T}.$$

Hierin sind A und C Konstanten, analog denen bei der inneren Reibung, und der Molekülquerschnitt ist vergrößert um den Faktor $1 + C/T$, erhält also das durch elektrische Anziehung hineinkommende Glied ebenfalls. Die Formel gibt Philips[47]) oben zitierte Resultate der Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Temperatur sehr gut wieder. Sutherland entnimmt diesen Resultaten die Konstanten A und C und erhält dann als Endgleichung

$$\frac{1}{v} = \frac{3{,}59 \cdot n a^2 M u\,(1 + C'/T)}{e}.$$

a bedeutet den Molekülradius. Durch Einsetzen der bekannten Größen und der aus Philips Experimenten entnommenen Werte für die Konstanten kann Sutherland einen Vergleich mit der Erfahrung vor-

nehmen. Es berechnen sich so Beweglichkeiten, die ungefähr 9,6 mal so groß sind wie die gemessenen. Trotzdem wünscht auch Sutherland, an dem Begriff der Molekülionen festzuhalten und führt daher eine verstärkte Reibung des Ions ein, durch die die Abweichung hervorgerufen werden soll. Sie soll entstehen durch die sogenannte dielektrische Starrheit des Mediums und wiederum auch durch das Potential des Ions auf die Moleküle. Diese elektrische Reibung wird dann empirisch = 8,6 mal der gaskinetischen gesetzt. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Masse, die sich aus Sutherlands Gleichung ergibt, ist so klein, daß sie mit dem experimentellen Befunde recht angenähert in Übereinstimmung angesehen werden kann.

Schließlich gehören hierher noch zwei weitere Theorien, die nicht von der Beweglichkeit direkt ausgehen, sondern von dem Diffusionskoeffizienten des Ions. Dieser ist ja mit der Beweglichkeit durch Townsends Formel

$$\frac{u}{D} = \frac{ne}{p}$$

verbunden. Diese Art zu rechnen bietet viel größere Bequemlichkeit, da man direkt Maxwells Gleichung für den Diffusionskoeffizienten eines Gases in ein anderes verwenden kann. So sind Thomson[92]) und Przibram vorgegangen; Przibram hat seine Resultate bisher nicht veröffentlicht. Ich verdanke ihre Kenntnis und die Erlaubnis, hier darauf einzugehen, einer brieflichen Mitteilung des Herrn Przibram. Die Resultate von Thomson und Przibram unterscheiden sich wiederum in der Berücksichtigung der Anziehungskräfte des Ions. Nach Thomson ist diese Anziehung angenähert gleich

$$\frac{2e^2a^3}{r^5},$$

wo r den Abstand des Zentrums des Ions von dem des Moleküls darstellt. In Thomsons Formel kommt eine unbekannte numerische Konstante vor, so daß sie eine allgemeine Prüfung an der Erfahrung nicht zuläßt. Sie liefert wieder eine schwache Abhängigkeit der Beweglichkeit von m.

Przibram setzte in Maxwells Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten die scheinbar vergrößerte Querschnittssumme in der Form ein, wie sie von Langevin und Wellisch benutzt worden ist und erhält so

$$D = \frac{\sqrt{2p}\sqrt{1+\frac{m}{M}}}{4n\sqrt{\pi\rho}\,\sigma^2\left(1+\frac{K-1\,e^2}{4\pi\rho u^2\sigma^4}\right)}.$$

Die Terminologie ist wie oben. ϱ bedeutet die Gasdichte. Auch hier ergibt sich das Resultat, daß der Diffusionskoeffizient und damit auch die Beweglichkeit wesentlich zu groß ausfällt, und zwar für die elementaren Gase viel stärker als für die komplizierten Dämpfe; das hatte auch schon Reinganum gefunden. Przibram weist darauf hin, daß diese Übereinstimmung bei den Dämpfen nur eine scheinbare zu sein braucht, daß auch bei ihnen sehr wohl komplexe Ionen vorliegen können. Denn mit wachsender Querschnittssumme wächst die berechnete Beweglichkeit zunächst an, um bei noch größeren Werten wieder abzunehmen und sich dem experimentellen Befunde wieder zu nähern.

Zum Schluß mag eine theoretische Arbeit von Kleeman[95]) noch erwähnt werden; in ihr wird die Theorie des komplexen Ions angenommen, jedoch darauf hingewiesen, daß der Molekülhaufen seine Größe dauernd durch Zerfall und Anlagerung neuer Moleküle ändern muß, und daß man es daher nur mit Mittelwerten der Beweglichkeit zu tun habe. Diese Anschauung ist nicht neu und ist speziell von Lenard und seinen Schülern öfter betont worden. Kleeman berechnet die mittlere Lebensdauer der Molekülkomplexe in Analogie zum Zerfall und Bildung von Verbindungen beim chemischen Gleichgewicht. Er kommt zu dem Resultat, daß man bei hohen Feldstärken und tiefen Drucken Abweichungen finden muß, wie man sie ja auch in der Tat beobachtet hat.

Berlin, Phys. Institut der Universität, Anfang Februar 1912.

(Eingegangen 12. Februar 1912.)

Neuere Arbeiten über Thermoelektrizität von Legierungen und Verbindungen.

Von **A. L. Bernoulli.**

Mit 10 Figuren.

Literaturnachweis.

Thermoelektrizität von Legierungen und Verbindungen.

1. **Abt**, Thermoelektrische Kraft einiger Metalloxyde und Metallsulfide. Ann. d. Phys. **2**, 266, 1900.
2. H. **Bäckström**, Thermokräfte einiger Mineralien und Verbindungen. Kgl. Vetensk. Ak. Verh. Stockholm 1888. S. 553.
3. K. **Baedeker**, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Sammlung „Die Wissenschaft". Braunschweig, Vieweg 1911.
4. K. **Baedeker**, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Phys. Zeitschr. **11**, 809, 1910.
5. K. **Baedeker**, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Ann. d. Phys. (4) **35**, 75, 1911.
6. K. **Baedeker**, Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens. Ann. d. Phys. **29**, 566, 1909.
7. E. **Bausenwein**, Über die Abhängigkeit des Peltier-Effekts in Konstantan-Eisen von der Temperatur. Wien. Ber. **114**, 1625, 1905.

7a. E. Becquerel, Ann. Chim. (4) **8**, 408, 1866.

8. G. **Belloc**, Sur la thermoélectricité des aciers et des ferro-nickels. C. R. **134**, 983, 1902.
9. A. L. **Bernoulli**, Die optischen Konstanten einiger fester metallischer Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 646, 1909.
10. A. L. **Bernoulli**, Thermokräfte fester Metallösungen und das Gesetz von Schenck. Ann. d. Phys. (4) **33**, 690, 1910.
11. A. L. **Bernoulli**, Das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der metallischen Mischkristalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 213, 1911.
12. A. L. **Bernoulli**, Zur Elektronentheorie der metallischen Mischkristalle. Ann. d. Phys. (4) **35**, 163, 1911.
13. A. L. **Bernoulli**, Das Nernstsche Wärmetheorem und die Thermodynamik der thermoelektrischen Erscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 573, 1911; Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 689, 1911.
14. E. **Björnson**, Thermoelektrische Eigenschaften von Silber-Zinn-Legierungen. Lund Universitetet Arsskrift **5** (2), No. 6, 1909.
15. K. **Bornemann**, Die binären Metallegierungen. Knapp, Halle a. S. 1909/11.
16. W. **Broniewsky**, Propriétés électriques des alliages aluminium-magnesium. C. R. **152**, 85—87, 1911.
17. P. **Cermak**, Thermoelektrische Kraft und Peltiereffekt beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. **26**, 521, 1908.
18. P. **Cermak**, Theorien der Thermoelektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 241, 1911.
19. P. **Cermak**, Der Peltier-Effekt: Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer. Ann. d. Phys. (4) **24**, 351, 1907.
20. A. **Eucken** und **Gehlhoff**, Elektrisches und thermisches Leitvermögen der Antimon-Cadmiumlegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 169, 1912.

21. K. Feußner und Lindeck, Die Widerstandsnormalien der Phys.-Techn. Reichsanstalt. Abhandl. d. Reichsanst. **2**, 1895.
22. W. Geibel, Über elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetallegierungen. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **69**, 38, 1911.
23. W. Geibel, Über elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetallegierungen. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 240, 1911.
24. W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 397, 1907.
25. W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 58, 1907.
26. W. Guertler, Metallographie. Bd. I. Berlin, Borntraeger 1909 u. ff.
27. W. Haken, Zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen. Ann. d. Phys. (4) **32**, 291, 1910.
28. C. Hardebeck, Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetze von Wiedemann und Franz. Diss. Aachen 1909.
29. L. Holborn und A. Day, Über die Thermokraft einiger Metalle. Berl. Sitz.-Ber. 1899, 691.
30. H. Hörig, Über den Einfluß des Druckes auf die thermoelektrische Stellung des Quecksilbers und der eutektischen Kalium-Natrium-Legierung. Diss. Leipzig 1908.
31. W. Jaeger und K. Diesselhorst, Wärmeleitvermögen, Thermokraft usw. einiger reiner Metalle und Legierungen. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 269, 1900.
32. O. Knopp, Untersuchungen über Thermoelemente. Diss. Halle 1909.
33. J. Koenigsberger und J. Weiß, Über die thermoelektrischen Effekte in einigen Elementen und Verbindungen. Ann. d. Phys. **35**, 1, 1911.
34. F. Krüger, Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Phys. Zeitschr. **11**, 800, 1910; Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. II. Phys. Zeitschr. **12**, 360, 1911.
34a. Kurnakow, Härte und Konstitution von Legierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 1, 1908; **68**, 123, 1910.
35. E. Lecher, Thomsoneffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan. Ann. d. Phys. (4) **19**, 853, 1906.
36. F. Peters, Thermoelemente und Thermosäulen, ihre Herstellung und Anwendung. Halle a. S., Knapp 1908.
37. E. Pinczower, Thermoelektrische Hysteresis und Thermoelektrizität von Kupfer-Zink-Legierungen. Mittlg. Phys. Ges. Zürich 1901, 24.
37a. Puschin und Maximenko, Elektrizitätsleitung und Thermokraft von Silber-Zink-Legierungen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 500, 1909.
38. Reichhardt, Elektrische Eigenschaften der Kupfer-Cobalt-Legierungen. Ann. d. Phys. **6**, 1901.
38a. E. Rudolfi, Über die Thermoelektrizität von Legierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 65, 1910.
39. R. Schenck, Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und die Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8**, 239, 1907.

40. R. Schenck, Über die Abweichungen vom Gesetze von Wiedemann und Franz bei festen metallischen Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 649, 1909.
41. R. Schenck, Elektrontheoretische Studien an metallischen festen Lösungen. Ann. d. Phys. (4) **32**, 261, 1910.
42. F. A. Schulze, Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft Heußlerscher ferromagnetischer Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 822, 1910.
43. Alpheus W. Smith, The Hall effect and some allied effects in alloys. Phys. Rev. **32**, 178–200, 1911.
44. R. B. Sosman, The Platinum Rhodium Thermoelement from 0° to 1755°. Amer. Journ. of Science **30**, 1, 1910.
45. G. Spadavecchia, Influenza del magnetismo sulle proprietà termoelettriche del bismuto et delle sue leghe. Nuovo Cim. (4) **9**, 432 und **10**, 161, 1899.
46. K. Steinberg, Über den Halleffekt in jodhaltigem Kupferjodür. Ann. d. Phys. **35**, 1009, 1911.
47. E. Steinmann, Sur la Thermoélectricité de divers alliages. Arch. Sc. phys. nat. **7**, 281, 1898.
48. E. Wagner, Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Ann. d. Phys. (4) **27**, 955, 1908.
49. J. Weiß, Experimentelle Beiträge zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizität. Diss. Freiburg i. B. 1910.

Vor einiger Zeit hat P. Cermak (18) in diesem Jahrbuch berichtet über: Die Theorie der Thermoelektrizität und deren Erfüllung durch neuere Beobachtungen. Das Hauptaugenmerk dieses Berichts ging auf die Prüfung der von der Thermodynamik geforderten Reziprozitätssätze, welche nach W. Thomson die Thermokraft mit der Peltierwärme und dem Thomsoneffekt verknüpfen. Ferner handelte es sich um die Besprechung derjenigen Resultate der Elektronentheorie, die sich auf die Thermoelektrizität reiner Metalle beziehen, während die auf die Elektronentheorie der Legierungen bezüglichen nicht besprochen worden sind.

In dem vorliegenden Referat soll nun gerade speziell über die Thermokraft der Legierungen und auch der Metalloidverbindungen der Metalle berichtet werden, also über ein umfangreiches Gebiet von größter praktischer Bedeutung für Wissenschaft und Technik.

Alle Thermoelemente, die für die Zwecke der Temperaturmessung gebraucht werden, setzen sich zusammen aus einer Legierung und einem reinen Metall. Für niedrige Temperaturen dienen Konstantan-Eisen oder Konstantan-Kupferelemente, während für extrem hohe Temperaturen ausschließlich Kombinationen von reinem Platin mit Platin-

legierungen angewandt werden. Lediglich die Erfahrung hat dazu geführt. Die wissenschaftliche Begründung dafür, warum gerade gewisse Legierungen so vorzügliche elektrische und mechanische Eigenschaften besitzen, die sie für die thermoelektrische Temperaturmessung besonders geeignet machen, ist erst in allerneuester Zeit erbracht worden.

Aus dem Studium der Thermokräfte der Legierungen können wir heute zurückschließen auf die Konstitution derselben, und so die durch die thermische Analyse im Verein mit der metallographischen und mechanischen Prüfung gewonnenen Konstitutionsbestimmungen ergänzen, ja sogar, wo jene fehlen, lassen sich auf diese Weise wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution gewinnen [Rudolfi (38a), Haken (27), Geibel (22, 23) u. a.].

Aber auch für die Theorie der Thermokräfte überhaupt ist das Studium der Legierungen, speziell dasjenige verdünnter fester Lösungen (Mischkristalle) wichtig geworden [R. Schenck (39, 41) und seine Mitarbeiter (9, 10, 27)]. Denn ähnlich wie bei den physikalischen Konstanten verdünnter flüssiger Lösungen heben sich hier anscheinend gewisse sekundäre Effekte heraus und lassen so relativ einfachere Gesetzmäßigkeiten hervortreten, als beim Vergleich der Thermokräfte beliebiger Metalle oder Verbindungen.

Wir wenden uns zuerst zu denjenigen Arbeiten, welche sich die Aufgabe stellen, die Konstitution bestimmter Legierungen aus thermoelektrischen Messungen zu erschließen.

I. Experimentaluntersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Thermokraft der Legierungen.

Die genannte Aufgabe konnte naturgemäß erst von dem Zeitpunkt an mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, wo die Konstitution wichtiger Gruppen von Legierungen bereits auf anderem Wege aufgeklärt war [vgl. (15, 24, 26)]. Wir erinnern uns, daß zunächst bei den Legierungen mit zwei Komponenten, also den binären Legierungen, drei verschiedene Grundtypen zu unterscheiden sind:

1. Die beiden Komponenten lösen sich nicht ineinander und gehen keine chemischen Verbindungen ein. Die mikroskopische Prüfung des geätzten Schliffes einer Probe (sog. metallographische Prüfung) verrät die Legierung als mechanisches Gemenge beider Komponenten (Beispiel: *Pb—Cd*).

2. Die beiden Bestandteile sind in jedem beliebigen Verhältnis ineinander löslich, d. h. sie bilden bei Variation des Prozentgehalts eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen (z. B. *Ni—Cu*, *Ag—Sn*).

3. Die Komponenten bilden eine oder mehrere chemische Verbindungen von konstanter Zusammensetzung (z. B. *Te—Bi* bildet Bi_2Te_3). Neben diesen drei Grundtypen sind gemischte Typen, z. B. Kombinationen von 1. und 2. oder 2. und 3. häufig, z. B. (*Cu—Zn*) bildet bei mäßiger *Zn*-Konzentration Mischkristalle, bei höherer *Zn*-Konzentration treten Verbindungen auf. Auch für Legierungen mit mehr als zwei Komponenten oder nichtmetallischen Komponenten (Stahl, Phosphorbronze) sind ähnliche Klassifikationen durchführbar. Trägt man die prozentuale Konzentration als Abszisse, die zu untersuchende physikalische Eigenschaft als Ordinate auf, so ergibt sich nach W. Guertler (24) z. B. für die elektrische Leitfähigkeit folgendes:

1. Bei Legierungen ohne gegenseitige Löslichkeit (Typus 1) ist die Leitfähigkeit zu berechnen nach der Mischungsregel aus derjenigen der Komponenten; sie ist also eine additive Eigenschaft. Die Kurve wird somit eine Gerade.

2. Im Fall 2 (reine Mischkristalle) ist dies nicht möglich. Vielmehr ist die Leitfähigkeit stets kleiner als die der Komponenten. Die Kurve hat keinerlei Spitzen, sondern ist vielmehr stetig gekrümmt und vom Typus einer „Kettenlinie“*), die in denjenigen Punkten, die der Leitfähigkeit der reinen Komponenten entsprechen, aufgehängt ist.

3. Im Falle 3 (chemische Verbindungen) hat die Kurve Wendepunkte und Spitzen bei demjenigen Prozentgehalt, welcher der Zusammensetzung der betreffenden chemischen Verbindung entspricht**).

Auch die gemischten Typen konnte Guertler (24) in analoger Weise behandeln. Ferner findet er (25) ähnliche Abhängigkeit auch für den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen, ein Umstand, der praktisch von der allergrößten Bedeutung ist, da sich letztere Konstante auch an unbearbeiteten Proben, die keine einfache geometrische Form haben (Stab oder dgl.), bestimmen lassen. Dieselben Gesetze und neue Bestätigungen derselben sind seither unabhängig von Guertlers Arbeiten durch Kurnakow (34a) erbracht worden. Neuerdings ist von Kurnakow und seinen Mit-

---

*) Natürlich ist nicht die mathematische Kettenlinie gemeint, sondern mit diesem Ausdruck soll nur der allgemeine Habitus solcher Kurven anschaulich gemacht werden.

**) Um Mißverständnissen zu begegnen, möchte ich darauf hinweisen, daß hier nur die für unseren Fall wichtigsten Resultate von W. Guertler herausgegriffen sind; ferner, daß der Ausdruck „Kettenlinie“ nicht von W. Guertler stammt, sondern vom Referenten hier vorgeschlagen wird.

arbeitern einwandfrei bewiesen worden, daß auch die Härte der Legierungen qualitativ denselben Gesetzen folgt.

Daß endlich auch die Thermokräfte in völlig analoger Abhängigkeit von der Konstitution der Legierungen stehen, haben gleichzeitig und völlig unabhängig voneinander E. Rudolfi (38a) und W. Haken (27) gezeigt und zugleich außerordentlich wertvolle neue Beobachtungsdaten über Thermokräfte von Legierungsreihen erbracht.

Die älteren Beobachtungen über Thermokräfte von Legierungen enthalten manche wertvolle Einzelbeobachtungen, aber sie leiden wie alle alten Messungen an Legierungen darunter, daß die Legierungen nicht hinreichend definiert und auch meist wegen mangelnder Reinheit des Ausgangsmaterials nicht frei von zufälligen Verunreinigungen sind.

Die meisten älteren Arbeiten, die sich auf Legierungen beziehen, beabsichtigen nicht die Erforschung der Konstitution, sondern sie dienen meist der Thermometrie oder es sollen Thermoelemente als Stromquellen benutzt werden. E. Becquerel (7a) hat zahlreiche Legierungen untersucht und in zahlreichen Fällen festgestellt, daß Legierungen, die im Verhältnis der Äquivalente zusammengesetzt sind, extrem hohe Werte der Thermokraft liefern. Dies gilt, wie wir später im Anschluß an die Arbeit von Haken (27) zeigen werden, für Legierungen vom Typus 3, vorausgesetzt, daß diese „virtuelle" chemische Verbindung auch bei den gegebenen Bedingungen wirklich besteht.

Die ersten Präzisionsmessungen von Thermokräften einer Legierung von genau bekannter Zusammensetzung sind erst Anfang der 90er Jahre in der Phys.-Techn. Reichsanstalt durchgeführt worden durch Feußner und Lindeck (21). Diese bestimmten anläßlich der Festlegung der Widerstandsnormalien aus Manganin und Konstantan für eine Reihe von Legierungen von *Cu* mit Mangan und *Cu* mit *Ni* gleichzeitig den spezifischen Widerstand (W.), den Temperaturkoeffizienten (T. W.) und die Thermokraft gegen Kupfer pro 1° Temperaturdifferenz (T. Th. K.). Wir wissen heute, daß das System *Cu*—*Ni* ausschließlich Mischkristalle bildet und daß auch für *Mn*—*Cu* für die benützte mäßige *Mn*-Konzentration dasselbe gilt.

Für das System *Cu*—*Ni* ergaben sich die folgenden Werte für Widerstand, Thermokräfte und Temperaturkoeffizienten des Widerstandes für Nickel-Kupferlegierungen (Tabelle 1).

Die Thermokräfte sind im Mikrovolt (Volt $\cdot 10^{-6}$) gegeben. Das Minimum der Temperaturkoeffizienten liegt demzufolge bei rund 40 Proz. *Ni* und führte bekanntlich zur Wahl dieses „Konstantans" als Widerstandsmaterial. Aus dieser Tabelle oder noch besser aus dem Kurven-

Tabelle 1 (21).

Zusammensetzung Nickelgehalt in Gew.-Proz.	(W.)	(T. W.)	(T. Th. K.) 10^{-6} · Volt
10	15	5	— 21,8
16	21,5	3	— 26,3
20	26,5	2,5	— 29,1
24	31,0	2	— 29,1
30	38,5	1,3	— 33,5
41	50	0,3	— 37,9
46	52	0,5	— 39,3
49,4	51,5	0,4	— 35,8
56,4	52	0,1	— 35,0
62	51,3	2	— 31,3
89,5	20,0	28,5	— 26,9
93,7	18	28,4	— 23,5
100	—	—	— 19,5

bild von Feußner und Lindeck (21) ergibt sich indirekt, daß Kupfer und Nickel eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, und zwar in Übereinstimmung mit den Resultaten der thermischen Analyse. Doch ist diese Schlußweise erst durch die reichlich ein Jahrzehnt späteren Arbeiten von W. Guertler möglich geworden. Die hohe negative thermoelektrische Kraft machte das Konstantan im Verein mit seinen vorzüglichen mechanischen Eigenschaften zum meist gebrauchten Material für Thermoelemente. Die Vorzeichen der Thermokräfte gebe ich, wie auch im folgenden, stets — im Gegensatz zur Reichsanstalt — derart an, daß *Bi* und Konstantan negativ gegen Kupfer gerechnet werden.

Die wenigen mitgeteilten Zahlen für die Thermokräfte von Mangan-Kupferlegierungen haben wohl kaum noch praktisches Interesse. Später haben Jaeger und Diesselhorst anläßlich ihrer klassischen Untersuchungen über das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit (nach Kohlrauschs Methode gemessen) für ebendieselben Proben von Reinmetallen und Legierungen auch die (T. Th. K.) für Rotguß, Manganin und Konstantan bei 18^0 und 100^0 gemessen.

Die Zahlen von Jaeger und Diesselhorst (31) sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Thermokräfte einer Anzahl leider nicht hinreichend definierter Legierungen wie Nickelstahl, Messing, Bronzen, Platin-Iridium, Neusilber und Aluminiumbronzen hat E. Steinmann (47) gegen reines Blei bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Er bemerkt, daß die

Tabelle 2 (31).

Legierung	Zusammensetzung	(T. Th. K.) 18° 100°	gegen Kupfer
Konstantan . . .	60 *Cu* 40 *Ni*	— 39,2	— 45,3
Manganin . . .	84 *Cu* 4 *Ni* 12 *Mn*	— 1,6	— 1,4
Rotguß	85,7 *Cu*; 7,15 *Zn*; 6,4 *Sn*; 0,6 *Ni*	— 2,7 *n*	— 3,1

Thermokräfte der binären Legierungen für alle Konzentrationsverhältnisse entweder sämtlich zwischen den Werten für die reinen Komponenten liegen oder aber sämtlich jenseits der einen derselben. Die Beispiele, die er für den letzten Fall anführt, bilden, wie wir jetzt wissen, sämtlich Mischkristalle.

Noch heute wertvoll sind die Resultate einer Untersuchung von E. Pinczower (37) über die Thermoelektrizität von 17 verschiedenen Kupfer-Zinklegierungen, deren Zinkgehalt von 4,6 bis 66,8 Proz. variiert. Die Legierungen wurden aus reinsten elektrolytisch hergestellten Metallen gegossen und gelangten in Stabform (Durchmesser 10 mm, Länge 200 mm) gegen reines Eisen zur Messung. Die Thermokraft (*Fe*-reines *Cu*) wurde zu — 356 Mikrovolt für 100° Temperaturdifferenz bestimmt. Die mittleren Temperaturkoeffizienten der Legierungen gegen Kupfer, und zwar im Intervall von Zimmertemperatur bis 100°, gibt folgende Tabelle. Diese Werte gelten also für ca. 60° C.

Tabelle 3 (37).

Nr.	Kupfer in Gew.-Proz.	T. Th. K. in Mikrovolt
1	95,40	— 1,355
2	90,27	— 1,397
3	85,55	— 1,455
4	80,30	— 1,538
5	75,16	— 1,571
6	70,28	— 1,663
7	67,11	— 2,403
8	60,91	— 1,975
9	58,38	— 1,680
10	55,28	— 1,698
11	51,63	— 1,695
12	48,24	— 1,619
13	46,70	— 1,884
14	43,60	— 2,123
15	41,42	— 2,356
16	33,22	— 2,456
17	—	— 1,077

Die Legierung 7, deren Thermokraft ein deutliches Maximum aufweist, entspricht, wie Pinczower hervorhebt, der Verbindung $Cu_2—Zn$. Es ist zu bedauern, daß die Arbeit, welche wohl zum Besten gehört, was in neuerer Zeit über Thermokräfte gearbeitet worden ist, nicht in einer leichter zugänglichen Zeitschrift veröffentlicht wurde.

Auf Veranlassung von K. Feußner bestimmte Reichhardt (38) im Starkstromlaboratorium der Phys.-Techn. Reichsanstalt für eine Reihe von Kupfer-Cobaltlegierungen Widerstand und Thermokraft, hauptsächlich in der Absicht, ein neues Widerstandsmaterial ähnlich dem Konstantan zu gewinnen. An Hand der sogleich zu besprechenden Resultate von Rudolfi (38a) und Haken (27) können wir heute nachträglich und in Übereinstimmung mit der thermischen Analyse bestimmen, daß das System *Cu—Co* nur bis zu sehr geringem *Co*-Gehalt Mischkristalle bildet. Da aber größere *Co*-Mengen in *Cu* unlöslich sind, so darf es nicht mehr überraschen, daß *Cu—Co*-Legierungen nicht als Widerstandsmaterial geeignet sind, abgesehen von der durch das Fehlen der Mischkristalle bedingten Härte und Sprödigkeit der konzentrierteren Legierungen. Reichhardt findet Parallelismus zwischen Thermokraft und Temperaturkoeffizienten des Widerstandes in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration. Seine bei mäßigem *Cu*-Gehalt steil ansteigende Kurve der Th. K. geht bald in eine Gerade über (Unlöslichkeit). Ferner werden für zwei der Legierungen genaue Werte der T. Th. K. für verschiedene Temperaturen, ebenso die zugehörigen quadratischen Thermometrieformeln mitgeteilt, desgleichen für Konstantan.

Ungefähr neun Jahre nach der Publikation der Arbeit von Pinczower (37) gelangten W. Haken (27) und K. Rudolfi (38a) auf Grund eigner und fremder Messungen zur Erkenntnis des allgemeinen qualitativen Zusammenhangs zwischen Konstitution und Thermokraft, und zwar fast gleichzeitig und völlig unabhängig voneinander. Beide Autoren gingen aus von W. Guertlers (24) Leitsätzen über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizienten von der Konstitution. Auch für die Thermokräfte gelang es ihnen, dieselben in vollem Umfange zu bestätigen.

W. Haken (27) wählt für seine Versuche ausschließlich Systeme, deren Komponenten sich chemisch verbinden, und zwar anknüpfend an E. Becquerels (7a) Resultate untersucht er die 6 Systeme (*Te—Bi*) *Te—Sb*, *Te—Sn* (*Te—Pb*), *Ag—Sb* und (*Cu—P*), die zum Teil extrem hohe Werte der Thermokraft erwarten ließen. Gleichzeitig wurde das elektrische Leitvermögen der Proben mit der Thomsonbrücke gemessen. Die Tabelle 4

gibt für die untersuchten Legierungen und deren Komponenten den Temperaturkoeffizienten der Thermokraft in Mikrovolt gegen Kupfer, ferner das elektrische Leitvermögen in 10^{-7} elektromagnetischen Einheiten.

Tabelle 4 (28).

Zusammensetzung	Thermokraft in 10^{-6} Volt für eine Temp.-Diff. gegen Kupfer	Elektrisches Leitvermögen in 10^{-7} elektr.-magn. Einheiten
Tellur	500	0,04
Tellur	160	1,7
Antimon	32	230
Wismut	— 58	82
Zinn	— 2,2	830
Silber	0,1	6100
Bi_2Te_3	138	5
$SbAg_3$	— 8	93
Te 90 Proz. *Sn* 10 Proz.	116	3,6
„ 80 „ „ 20 „	71	6,7
„ 70 „ „ 30 „	42	31
„ 65 „ „ 35 „	34	42
„ 60 „ „ 40 „	28	49
„ 55 „ „ 45 „	22	69
SnTe	26	97
Te 50 Proz. *Sn* 50 Proz.	6	103
„ 40 „ „ 60 „	0,8	146
„ 30 „ „ 70 „	— 0,2	206
„ 20 „ „ 80 „	— 0,8	308
„ 10 „ „ 90 „	— 1,5	656
„ 95 „ *Sb* 5 „	105	5
„ 90 „ „ 10 „	93	5,5
„ 80 „ „ 20 „	74	8,8
„ 75 „ „ 25 „	63	16
„ 70 „ „ 30 „	61	20
„ 65 „ „ 35 „	62	29
Sb_2Te_3	82	48
Te 60 Proz. *Sb* 40 Proz.	34	38
„ 50 „ „ 50 „	10	35
„ 40 „ „ 60 „	5	29
„ 30 „ „ 70 „	2	23
„ 20 „ „ 80 „	1	19

Die Untersuchung der 6 Systeme (*Te*—*Sb*; *Te*—*Sn*; *Te*—*Bi*; *Te*—*Pb*; *Cu*—*P* und *Ag*—*Sb*) läßt erkennen, daß alle nach der ther-

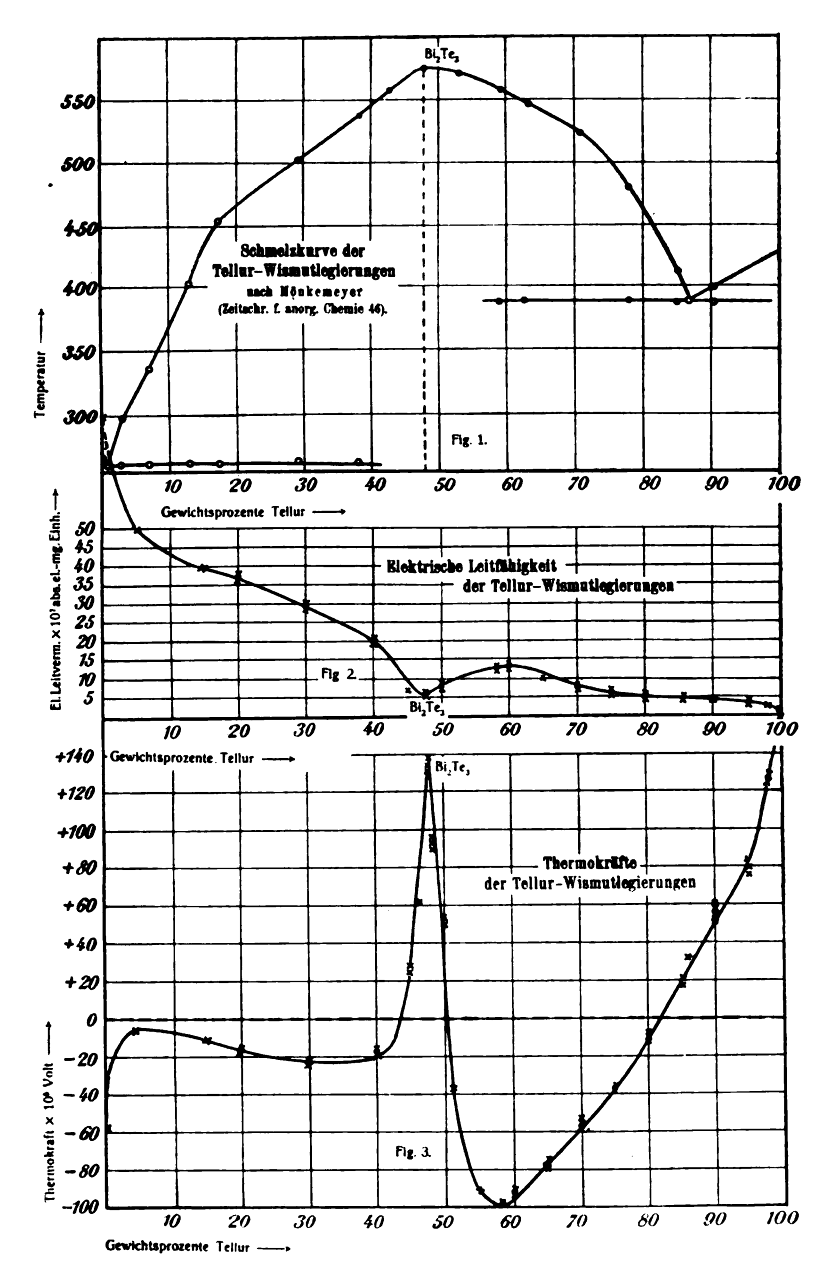


Fig. 1 (nach Haken).

mischen Analyse anderer Autoren zu erwartenden Verbindungen durch scharfe Maxima der Thermokraft-Konzentrationskurve zum Ausdruck kommen. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen niedergelegt und durch vorzügliche Diagramme zur Anschauung gebracht. Die Kurventafeln enthalten ferner im gleichen Maßstabe das Schmelzdiagramm und die Kurve für das elektrische Leitvermögen.

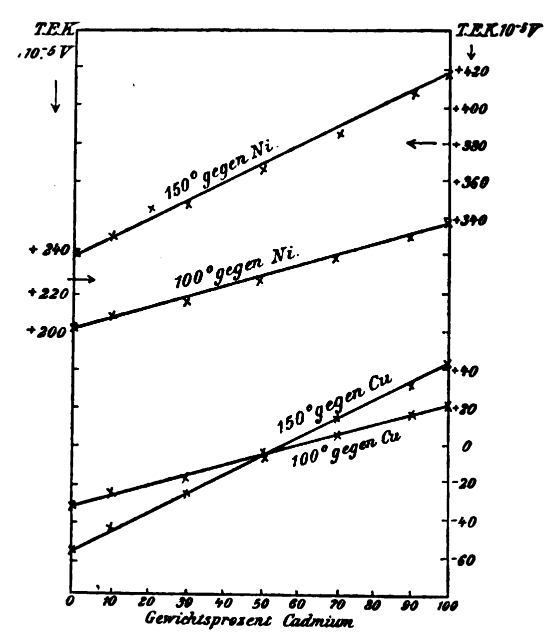
Als ein Beispiel sind die Diagramme des besonders interessanten Systems *Te—Bi* nachstehend reproduziert. Man erkennt leicht, wie genau die Maxima des Widerstands, der Schmelzpunktskurve und der Thermokraft bei den Konzentrationen Bi_2Te_3 korrespondieren. Die horizontale gestrichelte Linie bedeutet die Thermokraft des Kupfers. Die unterhalb derselben liegenden Thermokräfte sind negativ gegen Kupfer. Dagegen die Verbindungen Bi_2Te_3 und ihre nächste Umgebung ist thermoelektrisch extrem positiv, ebenso das Gebiet des reinen Tellurs.

Anknüpfend an die Diagramme der Thermokräfte für (*Cu—Co*) nach Reichhardt (38) und für *Cu—Ni* nach Feußner und Lindeck (21) schließt Haken (27), daß auch für Systeme mit einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen (Typus 2) die Thermokraft analog wie der spezifische Widerstand verläuft und daß man deshalb mit Vorteil auch die Thermokraft zur Konstitutionsbestimmung heranziehen kann.

Durch fast gleichzeitig erschienene Experimentaluntersuchungen von E. Rudolfi (38a) wird Hakens Arbeit in glücklichster Weise ergänzt. Rudolfi ging von der Anschauung aus, daß in erster Linie binäre Systeme von möglichst typischer Schmelzkurve zu untersuchen seien. Er wählte deswegen für seine Versuche zunächst Systeme ohne jede gegenseitige Löslichkeit der Komponenten (Typus 1) und solche mit kontinuierlichen Reihen von Mischkristallen (Typus 2).

Drei Systeme vom Typus (1) nämlich *Sn—Cd*; *Sn—Zn* und *Zn—Cd* ergaben bei jeder Temperatur, wie zu erwarten, gerade Linien, also genau wie Schmelzkurve, Leitfähigkeit und Härte. Für die drei folgenden Systeme *Pb—Sn*; *Bi—Cd* und *Pb—Sb* war die Kurve genau bis zu derjenigen Konzentration geradlinig, wo die Mischkristallbildung beginnt. Dagegen das System Gold—Silber bildet ausschließlich Mischkristalle und, wie zu erwarten, findet Rudolfi hier wie für den Widerstand auch die Thermokraftkurve vom Typus der „Kettenlinie“. Ferner bemerkt er, daß die Krümmung der letzteren mit steigender Temperatur wächst. Auch für das System Kupfer—Gold ergeben sich analoge Resultate. Um zwei typische Beispiele herauszugreifen, sollen

für die Systeme (*Sn—Cd*) Typus 1 und (*Au—Ag*) Typus 2 die Diagramme sowie ein Auszug aus der Tabelle der Thermokräfte gegen reines *Cu* gegeben werden. Für alle übrigen Fälle verweise ich auf die Arbeit selbst. Die Thermokräfte aller Legierungen sind stets sowohl gegen *Cu* als auch gegen *Ni* gemessen worden, derart, daß die

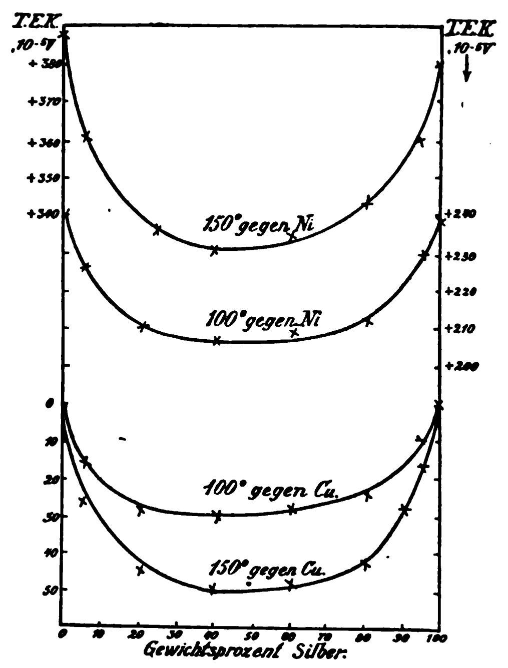


Thermokräfte der Legierungen (*Sn—Cd*) (38).
Fig. 2.

eine Lötstelle auf 0°, die andere nacheinander auf verschiedene höhere Temperaturen gebracht wurde.

Tabelle 5 (38). Thermokraft *Sn—Cd*.
$t_1 = 0$ Thermokraft in Volt 10^{-5} gegen Nickel.

	$t_2 = 100$	$t_2 = 150$		
Sn rein	240	388	*Ni—Cu*	
10 Gew.-Proz. *Cd* . .	209	330		
30 „ „ . .	214	347	$t_2 = 150$	— 376
50 „ „ . .	228	367	$t_2 = 100$	— 236
70 „ „ . .	240	382		
90 „ „ . .	250	405		
100 „ „ . .	255	419		



Thermokräfte der Legierungen (Ag—Au) (38).

Fig. 3.

Tabelle 6 (38).

Thermokraft Au—Ag.

$t_1 = 0$ Thermokraft in Volt 10^{-5} gegen Nickel.

	$t_2 = 100$	$t_2 = 150$
Au rein	240	388
5 Gew.-Proz. *Ag* . . .	226	360
20 " " . . .	210	337
40 " " . . .	206	330
60 " " . . .	208	336
80 " " . . .	212	343
95 " " . . .	230	360
100 " " . . .	239	380

Zum Schluß weist Rudolfi auf die damals eben erschienene Dissertation von Haken hin. Indem er jener das Resultat über den Fall 1 entnimmt, gibt er an Hand von vier typischen schematischen Diagrammen, die nebenstehend reproduziert sind, die folgende Fassung

seiner Resultate: Der ideale Fall c entspricht Rudolfis Resultaten bei den Systemen *Bi—Cd* und *Pb—Sb*.

1. „Mischen sich die beiden Komponenten einer binären Legierung *A* und *B* in kristallisiertem Zustande nicht, so erhält man für die thermoelektrische Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration eine gerade Linie (Fig. 4a).

2. Bilden die beiden Komponenten *A* und *B* eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, bestehen also die erstarrten Legierungen

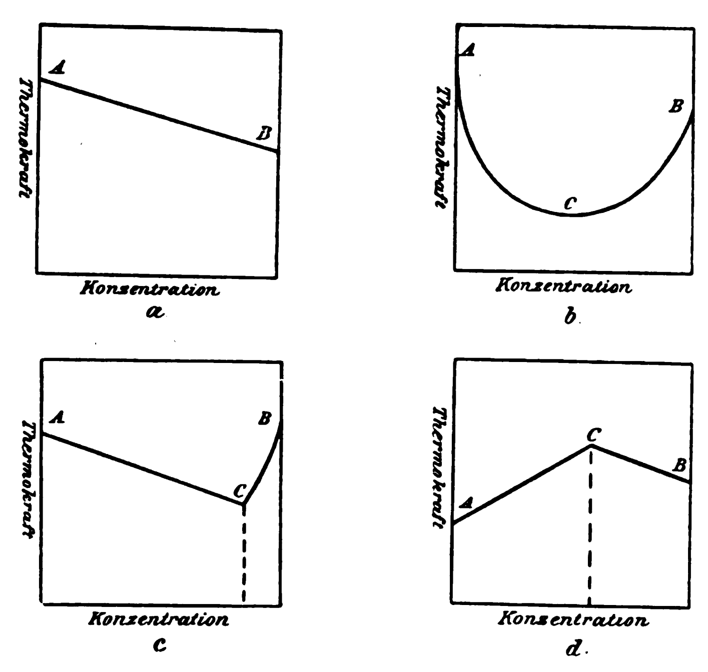


Fig. 4.

aus homogenen Kristallen von der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, so erhält man für die thermoelektrische Kraft eine U-förmig gebogene Kurve, wie sie Fig. 4b zeigt.

3. Besteht die Legierung nur in beschränkten Konzentrationen aus Mischkristallen, so veranschaulicht Fig. 4c diesen Fall. Das Stück *BC* wird durch das Auftreten von Mischkristallen verursacht, während das geradlinige Stück *CA* die Änderung der thermoelektrischen Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration von Konglomeraten des gesättigten Mischkristalls *C* und der reinen Komponente *A* darstellt.

Natürlich könnte auch B in A löslich sein, wodurch sich ebenfalls bei A ein entsprechender Abfall der Kurve zeigen würde.

4. Bilden endlich die beiden Komponenten A und B eine Verbindung von der Zusammensetzung der Punkte C, so erhält man idealisiert eine Kurve, wie sie durch Fig. 4d dargestellt wird. Treten in diesem Falle noch Mischkristalle auf, so wird die thermoelektrische Kurve entsprechend Fall 2 und 3 modifiziert."

Vergleichen wir dieses Ergebnis mit den anfangs der Arbeit für die elektrische Leitfähigkeit und Härte angeführten Regelmäßigkeiten, so sehen wir, daß wir in allen drei Fällen zu denselben Gesetzmäßigkeiten gelangen. Theoretisch konnte der Zusammenhang zwischen diesen drei Eigenschaften der Legierungen bis jetzt noch nicht erklärt werden. Daß ein solcher vorhanden ist, dürfte jedoch zweifellos erwiesen sein.

Während die bisherigen Messungen über Thermokräfte von Mischkristallen sich fast ausnahmslos auf relativ konzentrierte Lösungen bezogen, hat A. L. Bernoulli (10, 12) die Thermokräfte einer Reihe „verdünnter" Mischkristalle, d. h. fester Lösungen mit sehr wenig Fremdmetall gemessen in einer Versuchsanordnung, die der von Jaeger und Diesselhorst (31) beschriebenen nachgebildet war. Bernoulli findet folgende Werte für die Temperaturkoeffizienten der Thermokraft in Mikrovolt gegen Kupfer gemessen bei 18° und bei 80°.

Tabelle 7 (12).

Lösungsmetall	Zusatz in Gew.-Proz.	(T. Th. K.) 18°	(T. Th. K.) 80°
Silber	rein	— 0,0	— 0,22
„	2,73 Thallium	— 2,8	— 2,3
„	4,76 „	— 10,3	— 3,6
„	4,00 Zinn	— 7,6	— 5,5
Cadmium	5,14 Quecksilber	— 3,4	— 2,7
„	10,00 „	— 3,2	— 1,6
Kupfer	5,00 Zinn	— 3,4	— 3,2
„	3,11 Zink	— 2,9	— 2,9
„	5,00 „	— 1,4	— 1,5
„	3,99 Nickel	— 13,3	— 7,0
„	17,30 „	— 27,3	— 25,5

Diese Messungen wurden auf Veranlassung von R. Schenck unternommen, hauptsächlich um an ihnen eine von R. Schenck (39, 41) aus der Elektronentheorie abgeleitete Beziehung zwischen Leitverhältnis

und Thermokraft zu prüfen. (Vgl. dazu den Abschnitt IV dieses Referats.)

Die Thermokraft von Silber—Zinnlegierungen hat E. Björnson (14) untersucht. Seine Thermokraft-Konzentrationskurve zeigt ein Minimum bei 70 Proz. Silber und hat, wie nach dem Schmelzdiagramm zu erwarten, den reinen Typus 2, also Mischkristalle, und dementsprechend für alle Temperaturen den Charakter der „Kettenlinie". Das übrigens recht komplizierte System Silber—Zink ist bezüglich Thermokraft und Leitvermögen von N. Puschin und M. Maximenko (37a) untersucht worden. Die Thermokraft und die Leitfähigkeit der Heußlerschen ferromagnetischen Legierungen hat F. A. Schulze (42) untersucht. Werden die Legierungen künstlich gealtert, so änderte sich nicht nur, wie bereits bekannt, die Permeabilität, sondern auch die Thermokraft und das elektrische Leitvermögen bis zu einem Grenzwert, der für die Thermokraft beim doppelten, für die Leitfähigkeit etwa beim anderthalbfachen Betrag des Anfangswertes lag. Dagegen wurde vorläufig die Abhängigkeit dieser Größen von der Konzentration noch nicht untersucht.

Außerordentlich wertvolles Material zum Problem der Abhängigkeit der Thermokraft, des Leitvermögens und auch der Zugfestigkeit von zahlreichen binären Systemen, deren Komponenten Edelmetalle sind, bringen zwei Arbeiten von W. Geibel (22, 23). Die betreffenden Untersuchungen wurden im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma W. C. Heraeus in Hanau durchgeführt. Die Leiter dieser Firma dürfen des aufrichtigsten Dankes aller derjenigen versichert sein, die sich für die behandelten wissenschaftlichen Probleme interessieren, dafür, daß sie die Resultate der Arbeit ihres wissenschaftlichen Mitarbeiters durch ausführliche Publikationen allen zugänglich gemacht haben.

Die erste Arbeit (22) ist dem System Palladium—Gold gewidmet. Für reines Gold, reines Palladium, sowie für 9 Palladium—Goldlegierungen, deren Prozentgehalt 9 Stufen von um je 10 Proz. steigender Konzentration der einen Komponente gegen die andere entsprach, wurden außer der Zugfestigkeit und dem Leitvermögen auch die Thermokraft bestimmt und zwar für jede Legierung im Intervall von 100—1000^0 in Temperaturstufen von 100^0.

Der Verlauf der Kurve der Thermokraft als Funktion der Konzentration gibt typische „Kettenlinien", also bildet *Pd*—*Au* eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, ein Resultat, das mit dem thermischen Befund übereinstimmt.

Für die Thermokräfte gegen Platin wurden die folgenden Zahlen in Volt 10^{-3} erhalten, wobei die zweite Lötstelle in Eis lag.

Tabelle 8 (22).

Thermokräfte *Pd—Au* gegen *Pt*.

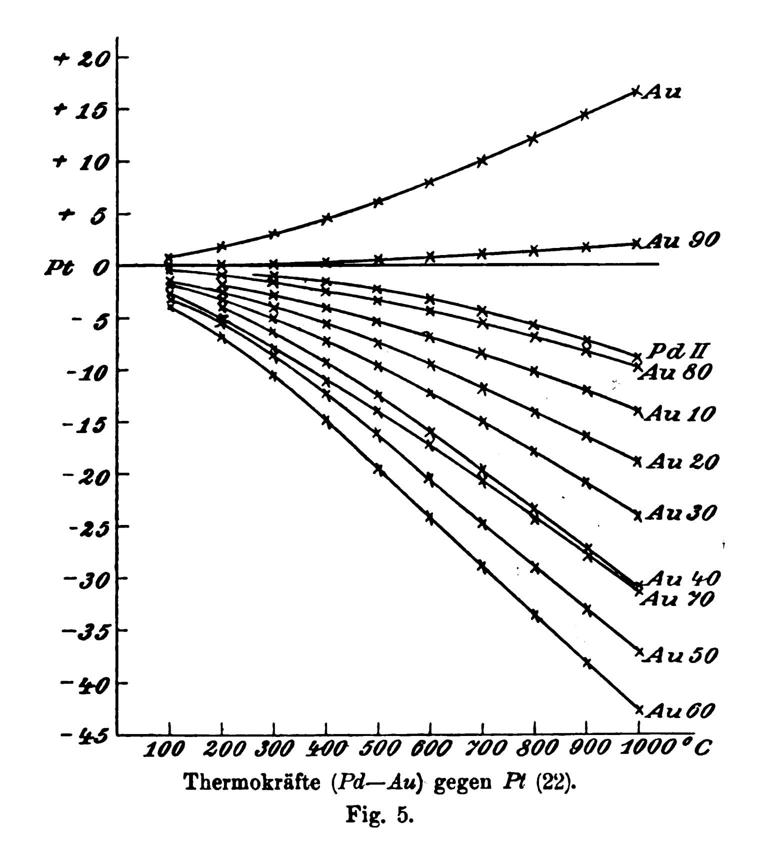
Legierung	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
Pd			—1,1	—1,6	—2,4	—3,3	—4,5	—5,8	—7,3	—8,9
Pd—Au 10		—1,9	2,9	4,1	5,4	6,9	8,4	10,2	12,1	14,0
„ 20	—1,5	2,8	4,2	5,9	7,7	9,7	11,8	14,1	16,4	18,9
„ 30	—1,7	3,2	5,1	7,4	9,8	12,3	15,1	17,8	20,9	24,1
„ 40		4,1	6,4	9,4	12,5	16,0	19,7	23,4	27,3	30,9
„ 50	—2,9	5,6	8,7	12,4	16,1	20,4	24,4	29,0	33,1	37,1
„ 60	—3,8	7,0	10,5	15,0	19,7	24,2	28,8	33,5	38,2	42,7
„ 70	—2,7	5,2	8,1	11,1	14,0	17,2	20,9	24,4	27,9	31,3
„ 80	—0,5	1,0	1,7	2,5	3,4	4,4	5,5	6,8	8,2	9,8
„ 90	0	0	+0,1	+0,3	+0,5	+0,8	+1,1	+1,8	+1,8	+2,2
Au	+0,8	+1,8	+3,1	4,5	6,2	8,0	9,9	12,0	14,2	16,5

Von den beiden hier reproduzierten Diagrammen gibt das erste die Thermokraft als Temperaturfunktion, das zweite dagegen Thermokraft (Th. E. K.), Leitfähigkeit (E. L.), Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens und die Zugfestigkeit des Systems Palladium—Gold. Die extrem hohe negative Thermokraft der Palladium—Goldlegierungen hat die Firma W. C. Heraeus veranlaßt, deren Verwendung für Temperaturmessung zum Patent anzumelden.

Die zweite Arbeit (23) desselben Verfassers behandelt ebenso ausführlich die folgenden fünf binären Edelmetall-Systeme: *Pd—Ag*; *Pd—Pt*; *Pt—Ir*; *Pt—Au* und *Pt—Ag*. Das System Platin—Iridium konnte allerdings nur bis 35 Proz. *Pt* untersucht werden, da die Legierungen mit hohem Iridiumgehalt sich nicht bearbeiten lassen. Auch die Untersuchung des Systems *Pt—Ag* erstreckte sich vorerst nur bis 33 Proz. *Pt*. Da hier bei höherer *Pt*-Konzentration der einzige Fall von Mischkristallen bei Legierungen der Gold—Platingruppe vorliegt, und deshalb gerade dieses System spezielles wissenschaftliches Interesse beanspruchen darf, wird eine Fortsetzung der Untersuchung über das System bei einer eventuellen Wiederaufnahme dieses Arbeitsgebietes durch den Verfasser in Aussicht gestellt. Der übrige Teil der Arbeit behandelt die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit der untersuchten Drähte von der Vorbehandlung (Temperatur des Ausglühens).

Gleichfalls mit der Thermokraft von Legierungen beschäftigt sich eine Arbeit von Alpheus W. Smith (43). Behandelt wurden die Systeme

Sb—Zn; *Sb—Cd* und *Bi—Sb*. In den beiden ersten verraten scharfe Spitzen der Kurven die Verbindungen *SbCd*, *SbZn* und Sb_3Zn_3, alle in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm. In der mir zugänglichen Publikation (Phys. Rev. **32**, 178, 1911) gibt der Verfasser seine Resultate nur in Form von Kurven an, so daß sich genaue Zahlenwerte leider nicht entnehmen lassen. Bezüglich des gleichzeitig



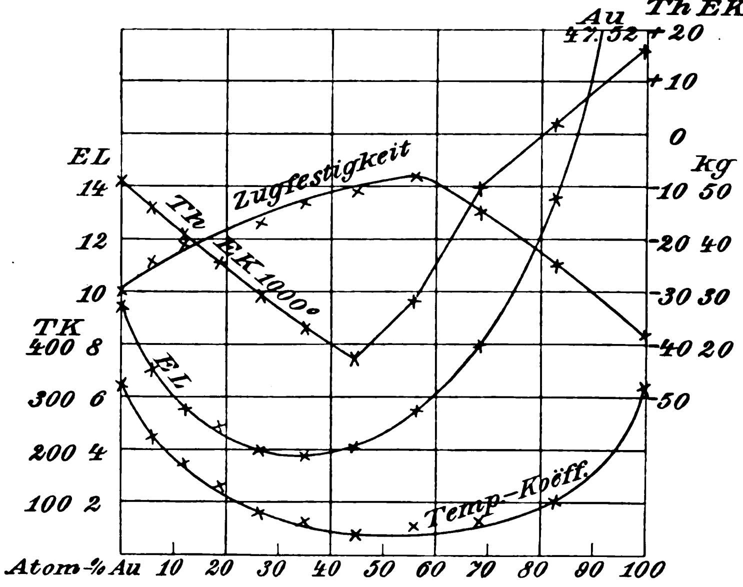
Thermokräfte (*Pd—Au*) gegen *Pt* (22).

Fig. 5.

gemessenen Nernsteffektes vergleiche die Bemerkung im folgenden Kapitel.

Die letzte hier zu besprechende Arbeit bezieht sich auf die Thermokräfte einiger *Pt*—Rhodiumlegierungen, die von R. B. Sosman (44) im Geophysikalischen Laboratorium des Carnegie-Instituts in Washington zum Zwecke der Präzisionsthermometrie durchgeführt wurden. Untersucht wurden reines Rhodium, sowie sieben Platin—Rhodiumlegierungen

mit 1—40 Proz. Rhodiumgehalt. Zweck der Arbeit war eine thermoelektrische Reproduktion der Skale des Stickstoffthermometers und zwar bis zu 1755° C (*Pt*-Schmelzpunkt). Zahlreiche Diagramme und sehr ausführliche Tabellen veranschaulichen die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft, zwei weitere Diagramme geben die Thermokräfte und deren Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration des Rhodiums. Der Referent glaubt aus diesen Kurven, die wieder typische „Kettenlinien" sind, schließen zu dürfen, daß *Pt—Rh* mindestens bis 40 Proz. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet und ferner,



Thermokräfte (Th.E.K.) von (*Pd—Au*) als Funktion der Konzentration (22).
Fig. 6.

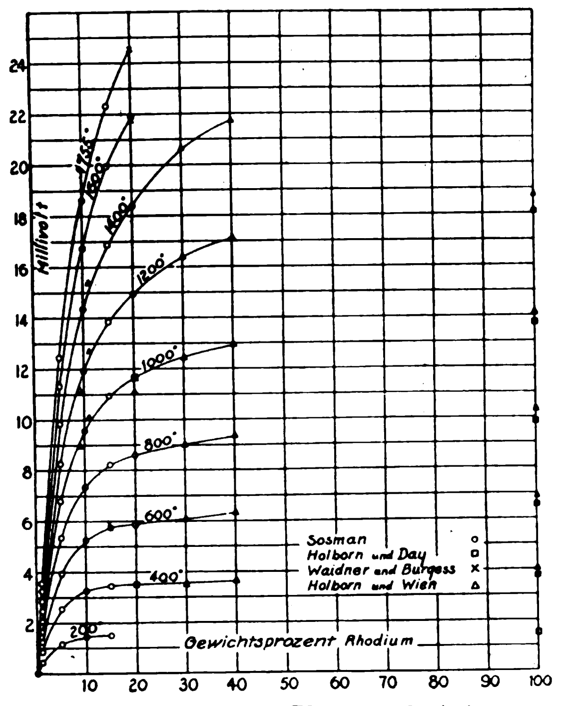
daß man nicht nur die Thermokraft, sondern auch deren Temperaturkoeffizienten zur Konstitutionsbestimmung verwenden könnte. Da es sich hier um so hohe Schmelztemperaturen handelt, bei denen die Anwendung der thermischen Analyse zur Konstitutionsbestimmung kaum möglich erscheint, hat der indirekte Nachweis einer Mischkristall-Reihe ganz besonderes Interesse. Ich bringe die Temperaturkurven für Thermokraft und Temperaturkoeffizienten zum Abdruck, ebenso einen kleinen Auszug aus Sosmans Werten der Thermokraft von reinem Platin gegen die drei verdünntesten Legierungen in Millivolt. Dagegen

ist die Haupttabelle für das Element mit 10 Proz. *Rh* in der Originalabhandlung in Mikrovolt gegeben.

Tabelle 9 (44).

Thermokräfte Platin gegen Platin—Rhodium in Millivolt ($t_1 = 0^0$).

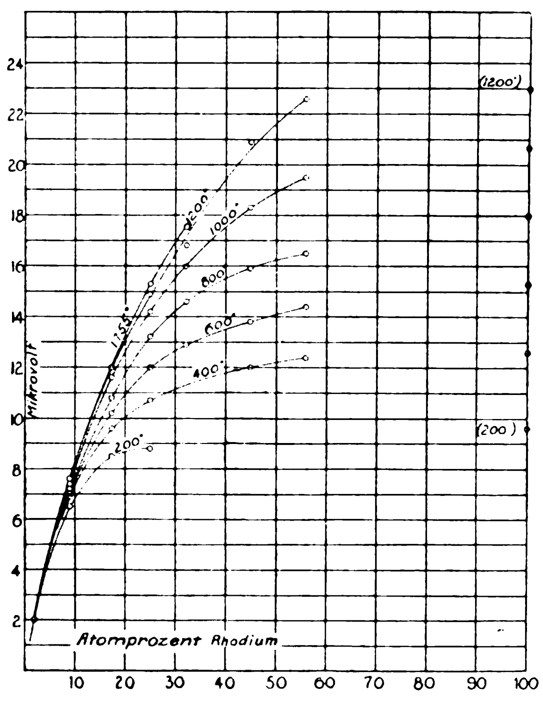
t_2	1 Proz. *Rh*	5 Proz. *Rh*	10 Proz. *Rh*
100	0,21	0,55	0,64
300	0,63	1,85	2,32
500	1,05	3,22	4,23
700	1,45	4,62	6,27
900	1,85	6,05	8,43
1100	2,25	7,53	10,74
1300	2,65	9,06	13,13
1500	3,06	10,56	15,55
1700	3,46	12,05	17,95
1755	3,56	12,44	18,61



Thermokräfte (*Pt*—*Rh*) gegen *Pt* (44).

Fig. 7.

Für die Metalloidverbindungen der Metalle liegen systematische Messungen außer den bereits mehrfach erwähnten Resultaten von E. Becquerel (7a) erst wieder aus neuester Zeit vor. Außer den Arbeiten von H. Bäckström (2) und Abt (1), welche beide die Thermokräfte zahlreicher metallisch leitender Mineralien untersuchten, sind hier die überaus sorgfältigen Untersuchungen von J. Weiß (49) und von J. Koenigsberger und J. Weiß (33) zu nennen. Ich gebe



Temperaturkoeffizienten der Thermokräfte (*Pt*—*Rh*) gegen *Pt* (44).

Fig. 8.

in folgender Tabelle einige der von diesen Autoren gemessenen Werte der Temperaturkoeffizienten der Thermokraft im Mikrovolt bei 50⁰.

Aus K. Baedekers (6) Untersuchungen über das metallische Leitvermögen für Elektrizität von jodhaltigem Kupferjodür waren beträchtliche Thermokräfte zwischen Kupferjodürproben mit verschiedenem Jodgehalt zu erwarten. Baedeker ist es gelungen, diese Thermokräfte

Tabelle 10.

Thermokräfte von Metallverbindungen gegen

Molybdänsulfid		$770 \cdot 10^{-6}$ Volt
Eisenoxyd		500 " "
Manganoxydhydrat		200 " "
Eisendisulfid		200 " "
Eisenoxyduloxyd		60 " "
Graphit	54 bis	10 " "
Eisensulfid		26 " "
Eisentitanoxyd		140 " "
Silicium (rein)		530 " "
Silicium (verunreinigt)		700 " "

mit Hilfe einer statischen Methode zu messen. Dieselben sind von der Größenordnung 100 Mikrovolt pro Grad. Für eine Kette aus solchen Präparaten verschiedener Konzentration ergab sich die Gültigkeit des Spannungsgesetzes. Es wäre interessant, durch ein weiteres Studium dieser Thermokräfte die Frage zu prüfen, ob es sich hier um feste Lösungen von Jod im *CuJ* handelt oder welche andere Konstitution hier vorliegt.

II. Peltier- und Thomsoneffekt bei Legierungen und Verbindungen.

Systematische Bestimmungen dieser Konstanten an Legierungen fehlen bis jetzt, soweit mir bekannt ist, noch ganz. Für einzelne wichtige Legierungen, wie z. B. für Konstantan, liegen aus neuerer Zeit für den Peltiereffekt die Bestimmungen von Cermak (19), für den Thomsoneffekt diejenigen von Lecher (35) vor. Da sich bei dieser festen Lösung keinerlei etwa für Legierungen charakteristische Eigentümlichkeiten dieser Größen ergeben hat, dürfte dieser Hinweis genügen. Systematische Untersuchungen speziell dieser Konstanten an binären Systemen wären für die Theorie dieser Erscheinungen zweifellos sehr wertvoll.

Für die Thomsonwärme von Verbindungen liegt nur eine einzige, allerdings sehr sorgfältige Messung vor. Es ist die Thomsonwärme des Molybdänsulfids (Molybdänglanz von Chanogan County), welche J. Weiß (49) an einem Stäbchen von 9,7 mm Länge und 3,5 mm Durchmesser zu $-27 \cdot 10^{-4}$ Grammkal. bestimmt hat. Kontrollversuche mit reinem Eisen ergab vorzügliche Übereinstimmung mit den von Lecher (35) für dieses Metall erhaltenen Zahlen. Versuche, die

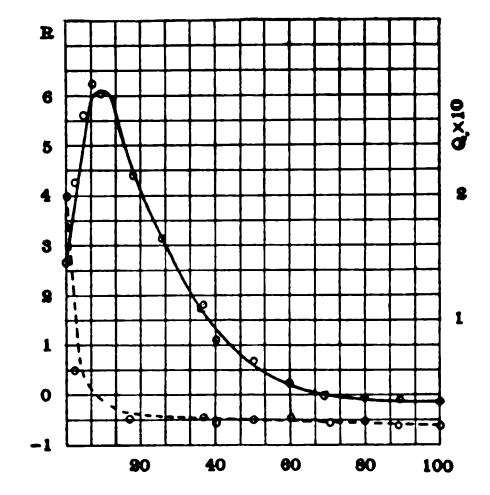
Thomsonwärme des Eisenoxyds zu bestimmen, sind dagegen vorläufig gescheitert.

III. Hydrostatischer Druckeffekt.

Für die Beeinflussung der Thermokraft durch hydraulischen Druck bei Legierungen gilt dasselbe wie für die eben erwähnten Effekte Gesagte. Hörig (30) hat den Druckeffekt des flüssigen Kalium—Natriumamalgams gemessen. Bei seinen schönen Untersuchungen über Druckverschiebung der Thermokraft reiner Metalle hat E. Wagner (48) auch zwei Legierungen geprüft. Für Konstantan ergab sich ein extrem hoher Koeffizient. Derselbe hat das positive Vorzeichen wie fast für alle reinen Metalle. Dagegen für Manganin ist der Koeffizient negativ und gleichfalls extrem groß; derselbe ist fast identisch mit dem des Magnesiums. Interessant ist ferner, daß der Wert für Konstantan reichlich dreimal größer als für Nickel und zehnmal größer als derjenige des Kupfers ist. Der Referent möchte vermuten, daß dieser Effekt allgemein bei Mischkristallenreihen parallel mit der Härte und dem elektrischen Widerstand verlaufen dürfte, also wie jene als Funktion der Konzentration eine „Kettenlinie" ergibt. Dann würde auch verständlich, warum der Wert gerade für Konstantan, also für das Maximum des elektrischen Widerstandes im System *Ni—Cu* besonders groß wird. Auch hier wären ausführliche Messungen wertvoll, vor allem für Systeme mit reinen Mischkristallen.

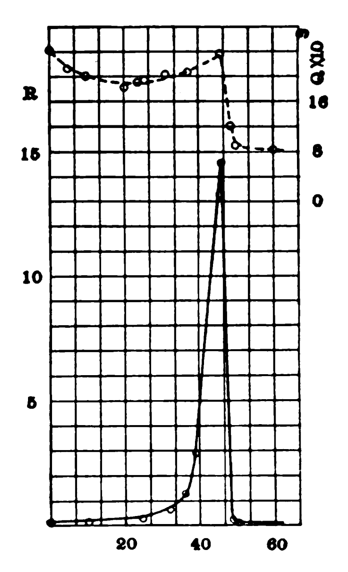
IV. Thermomagnetische Effekte bei Legierungen.

Von älteren Arbeiten über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Thermokraft wären hier zu erwähnen die ausgedehnten Arbeiten von G. Spadavecchia (45), welcher die Thermokräfte von Legierungen des Wismuts, sowie reines Wismut mit und ohne magnetisches Feld gemessen hat. Die Arbeit von Steinberg (46) über den Halleffekt von jodhaltigem Kupferjodür und dessen Abhängigkeit von der Jodkonzentration beschränkt sich auf die Messung des genannten Effekts. Dagegen hat Alpheus W. Smith (43) in seiner schon bei den Thermokräften zitierten Arbeit neben Thermokraft und Widerstand auch den Halleffekt und — was für uns hier wichtig ist — auch den Nernst-Ettingshauseneffekt für drei binäre Systeme in seiner Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Durchsetzen die magnetischen Kraftlinien senkrecht einen Wärmestrom in einer Platte aus dem zu prüfenden Material, dann bewirkt das magnetische Feld eine thermoelektrische Potentialdifferenz in der Richtung der



Bi—Sb. —— Halleffekt. ------ Nernsteffekt (43).
Fig. 9.

dritten Koordinate, eben den Nernsteffekt. Für das System (*Bi—Sb*), also für ein System reiner Mischkristalle, hat die Kurve des Nernst-



Sb—Cd. —— Halleffekt. ------ Nernsteffekt (43).
Fig. 10.

effekts Kettenlinienform. Dagegen in Systemen mit Verbindungen wie ($Sb-Cd$) und ($Sb-Zn$) treten auch hier beim Nernsteffekt und ebenso beim Halleffekt überaus charakteristische Spitzen in den Diagrammen auf, welche genau mit den Spitzen des Schmelzdiagramms korrespondieren.

V. Quantitative Beziehungen der Thermokräfte zu anderen physikalischen Konstanten und Theorie der Thermokräfte.

Im Sinne der Elektronentheorie ist die verschiedene Konzentration der Elektronen in zwei Metallen die Quelle eines Diffusionsstromes, der auch als thermoelektrischer Strom in Erscheinung tritt. Bei nur einer Gattung von Elektronen wird die Thermokraft ε pro Grad Temperaturdifferenz gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{R}{F} \ln \frac{N_A}{N_B}.$$

Dabei bedeutet R die Gaskonstante in erg, F die Zahl 96450 Coulombs und N_A und N_B die Elektronenkonzentrationen in den beiden Metallen. Metalle mit geringen Zusätzen an Fremdmetall geben, namentlich wenn Mischkristallbildung auftritt — man denke an $Pt-Ir$ und $Pt-Rh$ —, gegen das betreffende reine Metall so beträchtliche Thermokräfte, daß man bei Anwendung obiger Formel zu ganz unwahrscheinlichen Annahmen über die Änderung der Elektronenzahl durch den Zusatz an Fremdmetall geführt wird.

R. Schenck (39, 41) hatte als erster die glückliche Idee, gerade diesen Fall der Thermokraft einer sehr verdünnten Lösung gegen das reine Lösungsmittel zu betrachten, indem er annehmen darf, daß gerade hier diejenigen Einflüsse, die von der „chemischen Natur" des Metalls herrühren, sich praktisch herausheben werden und weil überdies bei verdünnten festen Lösungen geradeso wie bei verdünnten flüssigen Lösungen man am ehesten hoffen darf, durch elementare kinetische oder thermodynamische Betrachtungen zu gesetzmäßigen Beziehungen der Thermokraft zu anderen Konstanten zu gelangen. Es sei N' die Elektronenzahl der Legierung, N diejenige des reinen Lösungsmetalls und $N\mu$ die Atomkonzentration an Fremdmetall, also eine Größe, die sich aus dem Prozentgehalt und dem Atomvolumen des Fremdmetalls berechnen läßt, so wird $F\varepsilon = R \ln (N' + N\mu / N)$.

Nimmt man an, daß die Elektronenzahl durch die Anwesenheit des Fremdmetalls praktisch nicht gegen diejenige des reinen Metalls sich geändert habe, daß also einfach $N' = N$ (Annahme von Schenck), so

läßt sich N' bzw. N aus $N\mu$ und ε berechnen. Schenck findet selbst für ganz konzentrierte Lösungen (39) Zahlen für N, die den auf optischem Wege für die reinen Metalle ermittelten nahe liegen. Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der Schenckschen Annahme $N' = N$ ist durch A. L. Bernoulli (9) gegeben worden, indem jener durch Reflexionsmessungen im polarisierten Licht die optischen Konstanten einer Reihe verdünnter fester Lösungen bestimmte und daraus nach Drudes Formeln die Elektronenzahl berechnete. Zugleich mit seiner neuen Formel für die Thermokraft gab Schenck auf Grund kinetischer Betrachtungen dem Wiedemann-Franzschen Gesetz die folgende speziellere Form für den Fall der verdünnten Lösungen (39):

$$\frac{k'}{\sigma'} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \left(\frac{N + N\mu}{N}\right)^2 \cdot T.$$

Dabei ist k' die thermische, σ' die elektrische Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, α der Zuwachs an kinetischer Energie eines Elektrons pro Grad Temperatursteigerung und e die spezifische Ladung eines Elektrons. Das prinzipiell Neue bei Schencks Theorie dieses Gesetzes ist, daß nicht Rückgang der Elektronendissoziation, sondern extreme Steigerung der inneren Reibung durch die Anwesenheit des Fremdmetalls den frappanten Rückgang des elektrischen Leitvermögens bedingt, und zwar bei praktisch konstanten Elektronenzahlen. Auch hier ergibt sich auf einem dritten Wege, daß mit guter Annäherung $N' = N$.

Eliminiert man aus dieser Gleichung und der für die reinen Metalle gültigen die absolute Temperatur und den Quotienten α/e und substituiert den so gewonnenen Ausdruck für $(1 + N\mu/N)$ in Schencks Gleichung für den Temperaturkoeffizienten der Thermokraft, so wird nach Schenck, wenn k und σ die entsprechenden Konstanten für das reine Metall

$$\varepsilon = \frac{R}{F}\left\{\ln\frac{k'}{\sigma'} - \ln\frac{k}{\sigma}\right\}.$$

Die Thermokraft läßt sich somit aus dem Leitverhältnis der verdünnten Lösung und demjenigen des reinen Lösungsmetalls berechnen.

Die Leitverhältnisse einer Reihe von verdünnten Lösungen des Silbers, Cadmiums und Kupfers waren von Hardebeck (28) auf Schencks Veranlassung nach Kohlrauschs Methode bestimmt worden. Bernoulli, der bereits die optischen Konstanten (9) derselben

Legierungsproben gemessen hatte, bestimmte die Thermokräfte (10, 12) eben derselben Legierungsstäbe, die Hardebeck untersucht hatte, in einer Versuchsanordnung, die genau derjenigen von Jaeger und Diesselhorst (31) in der Phys.-Techn. Reichsanstalt benützten entsprach, gegen Kupfer. Die Zahlen sind im ersten Kapitel dieses Referats abgedruckt. Umgerechnet auf die Thermokräfte gegen das reine Lösungsmetall ergaben sich bei 18° und bei 80° die folgenden Zahlen in 10^{-6} Volt. Daneben sind die aus Hardebecks Werten der Leitverhältnisse nach Schencks Formel berechneten Thermokräfte eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung in allen Fällen, wo hinreichende Verdünnung vorliegt, eine sehr gute. Die Abweichung bei der konzentrierteren Zinklegierung wohl rührt daher, daß das System Zink—Kupfer auch schon bei mäßigem Zinkgehalt nicht mehr reine Mischkristalle bildet. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf die betreffende Publikation verwiesen werden.

Tabelle 11.

Lösungsmittel	Zusatz	π_{18}		π_{80}	
		gef.	ber.	gef.	ber.
Silber	2,73 Proz. Thallium	— 2,8	— 2,6	— 2,1	— 2,0
	4,76 „ „	— 10,3	— 8,4	— 3,4	— 3,1
	4,00 „ Zinn	— 7,6	— 8,9	— 5,3	— 6,3
Cadmium	5,14 „ Quecksilber	— 2,8	— 2,2	— 2,1	— 1,0
	10,00 „ „	— 2,6	— 3,0	— 1,0	— 1,0
Kupfer	5,00 „ Zinn	— 3,4	— 3,6	— 3,2	— 2,7
	3,11 „ Zink	— 2,9	— 3,6	— 2,9	— 4,1
	5,00 „ „	— 1,4	— 6,6	— 1,5	— 3,3
	3,94 „ Nickel	— 13,3	— 3,9	— 7,0	— 3,6

Bezüglich des Vorzeichens der Thermokräfte ist noch folgendes nachzutragen. Gibt man der Thermokraft *Bi—Cu* das negative Zeichen, dann haben nach diesen ebenso wie nach älteren Messungen (Konstantan) feste Lösungen negative Thermokraft gegen das betreffende Lösungsmetall. Die ursprüngliche Herleitung von Schencks erster Gleichung der Thermokraft ergibt aber positives Zeichen. Da aber im Sinne der unitarischen Elektronentheorie negative Elektronen diffundieren, also das Vorzeichen des elektrischen Stroms und der Strömung entgegengesetzten Sinn haben, wird die Thermokraft des Metalls mit größerer Elektronenkonzentration negativ gegen dasjenige mit der

kleineren. Schenck und Bernoulli war dieser Widerspruch entgangen, da zufällig ausschließlich solche Werte der Thermokraft benutzt wurden, die noch nach dem alten Gebrauch das Wismut als positiv rechnen. Ein dankenswerter brieflicher Hinweis von J. Koenigsberger veranlaßte Bernoulli (11, 12), um dieser Schwierigkeit zu begegnen, Schencks erste Formel der Thermokraft aus den folgenden modifizierten Voraussetzungen abzuleiten. K. Baedeker (4) hatte auf thermodynamischer Grundlage für die Thermokraft zweier Metalle die Formel abgeleitet:

$$\varepsilon = \frac{R}{F} \ln \frac{p'}{p},$$

wobei p' und p die Dampfspannung der Elektronen in den beiden Metallen bedeuten. Bernoulli (11, 12) wendet hierauf das Gesetz der Dampfdruckverminderung von Babo an und gelangt dadurch zu der Schenckschen Gleichung, aber jetzt mit dem negativen von der Erfahrung geforderten Vorzeichen. Die Ableitung der Schenckschen Form des Wiedemann-Franzschen Gesetzes selbst wird natürlich dadurch nicht modifiziert. Ferner konnte Bernoulli zeigen, daß die spezielle Annahme $N' = N$ keine notwendige Voraussetzung für die Herleitung des Gesetzes bildet, wodurch sich das Anwendungsgebiet des Gesetzes erweitert. Trotzdem darf natürlich nicht übersehen werden, daß das Schencksche Gesetz nur für verdünnte Mischkristalle gilt. Die neuen Bestimmungen von Eucken und Gehlhoff (20) für das Leitverhältnis von Legierungen mit Verbindungen lassen dort trotz des deutlichen Parallelismus mit der Thermokraft keine so einfache Beziehung erwarten. Zu erwähnen ist noch, daß K. Baedeker (3, 4) die Dampfdruckerniedrigung bei Legierungen als Hypothese schon früher ausgesprochen hatte, was Bernoulli entgangen war. Doch hat Baedeker weder spezielle Formeln für die Thermokraft der Legierungen, noch quantitative Beziehungen zu anderen Konstanten, die aus seiner Hypothese folgen, mitgeteilt.

Daß auch aus anderen als den hier angedeuteten Gründen die reine Elektronentheorie beim Problem der Thermokräfte versagt, haben neuerdings J. Koenigsberger und J. Weiß (33) auf Grund ihrer sehr umfassenden Versuche über die Thermoelektrizität und den Thomsoneffekt bei Metallverbindungen geschlossen. Auch erheben sich, wie diese Autoren hervorheben, Zweifel, ob für diese Körper überhaupt alle thermoelektrischen Prozesse reversibel verlaufen. Sie schließen: „Das ganze Erklärungssystem von Riecke, Drude, Lorentz und J. J.

Thomson ist einwandfrei, aber vieles darin ist wenig wahrscheinlich. Namentlich das falsche Vorzeichen der Thomsonwärmen bei Silicium, Molybdän usw. spricht dagegen.“ Dem Referenten will scheinen, daß die größte Schwierigkeit für die Theorien mit freien Elektronen darin liegt, daß bei extrem tiefen Temperaturen, wo ja die elektrische Leitfähigkeit am allergrößten ist, die spezifische Wärme verschwindet.

Bonn, den 1. März 1912.

(Eingegangen 2. März 1912.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

L. Amaduzzi e **M. Padoa,** Conducibilità ed isteresi fotoelettrica di miscele isomorfe solfo-selenio e selenio-tellurio. Cim. **3**, 66—70, 1912.

C. G. Barkla and **L. Simons,** Ionization in gaseous mixtures by Röntgen radiation. Phil. Mag. **23**, 317—333, 1912.

A. Becker, Über die Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 52—111, 1912.

Cl. J. Davisson, The positive thermions from the salts of the alcaline earths. Phil. Mag. **23**, 121—139, 1912.

Cl. J. Davisson, The role played by gases in the emission of positive thermions from salts. Phil. Mag. **23**, 139—147, 1912.

J. Franck u. **G. Hertz,** Bemerkung zu unserer Notiz über einen Zusammenhang zwischen Ionisierungsspannung und Quantenhypothese. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 167—168, 1912.

J. Franck u. **W. Westphal,** Über eine Beeinflussung der Stoßionisation durch Fluoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 159—166, 1912.

E. W. B. Gill, The variation with distance of the ionization produced by Röntgen rays. Phil. Mag. **23**, 114—121, 1912.

A. F. Kovarik, Mobility of the positive and negative ions in gases at high pressures. Proc. Roy. Soc. **86**, 154—162, 1912.

E. R. Laird, Entladungsstrahlen at atmospheric pressure and at diminished pressures. Phys. Rev. **33**, 512—527, 1911.

P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung und Lichtemission metallhaltiger Flammen. Heidelb. Akad. **1911**, 34. Abh.

A. Partzsch, Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 60—73, 1912.

J. Olie jr. and **H. R. Kruyt,** Photoelectric phenomena with antimony sulphide (antimonite). Proc. Amsterdam **14**, 740—743, 1912.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über den selektiven Photoeffekt des Lithiums und des Natriums. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 46—59, 1912.

J. C. Pomeroy, The charges on thermions produced in air and hydrogen at atmospheric pressure. Phil. Mag. **23**, 173—182, 1912.

J. N. Pring u. **A. Parker,** The ionisation produced by carbon at high temperatures. Phil. Mag. **23**, 192—200, 1912.

G. Reboul u. **E. G. de Bollemont,** Über die Emission positiver Ladungen durch erhitzte Metalle. Le Rad. **8**, 406—411, 1911.

G. Reboul, Elektrische Leitfähigkeit und chemische Reaktionen. Le Rad. **8**, 376—381, 1911.

J. Robinson, Photoelectric fatigue. Phil. Mag. **23**, 255—263, 1912.

W. Steubing, Untersuchungen über Gasionisierung durch Licht. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 111—137, 1912.

B. Thieme, Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 490—499, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

L. Amaduzzi, Masse luminose del Righi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa. Linc. Rend. **21**, 40—41, 1912.

L. Amaduzzi, Nuove osservazioni e ricerche su speciali scariche elettriche. Cim. **3**, 51—65, 1912.

F. W. Aston, On the relation between current, voltage, pressure and the length of the dark space in different gases. Proc. Roy. Soc. **86**, 168 bis 180, 1912.

A. Bogdanow, Was ist ein Kugelblitz? Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 441—443, 1911.

Gouy, Sur un cas particulier de l'action intercathodique. C. R. **153**, 1438 bis 1441, 1911.

J. de Kowalski et **E. Banasinski,** Sur la pulvérisation des métaux par la decharge oscillante. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 468—470, 1911.

W. Lebedinski, Über die Widerstandsbestimmung des Funkens durch Substitution. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 372—374, 1911.

W. Matthies u. **H. Struck,** Über den Potentialgradienten auf der ungeschichteten positiven Säule des Glimm- bzw. Bogenstromes in N_2 und H_2 bei hohen Strom- und Gasdichten. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 83 bis 103, 1912.

F. E. Nipher, The positive ion in electrical discharge through gases. Science **34**, 917, 1911.

A. Occhialini, Come si stabiliscono i fenomeni luminosi all' inizio dell' arco. Cim. **2**, 431—439, 1911.

A. Righi, Sulla scarica a scintilla in un gas rarefatto e sulla sua trasformazione in fascio di raggi magnetici. Mem. di Bologna **9**, 1—14, 1911.

A. Righi, Über die Funkenentladung in einem verdünnten Gase und ihre Umwandlung in ein Bündel magnetischer Strahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 65—73, 1912.

A. Righi, Étincelles dans l'air raréfié et sous l'action d'un champ magnétique. C. R. **154**, 104—108, 1912.

3. Elektrische Strahlen.

A. Bestelmeyer, Die Bahn der von einer Wehneltkathode ausgehenden Kathodenstrahlen im homogenen Magnetfeld. Gött. Nachr. **1911**, 429 bis 430.

H. A. Bumstead, On the emission of electrons by metals under the influence of alpha rays. Sill. Journ. **32**, 403—417, 1911.

N. Campbell, Delta rays. II. Phil. Mag. **23**, 46—64, 1912.

E. Dorn, Die Erzeugung kathodenstrahlartiger Sekundärstrahlen durch Röntgenstrahlen. (Eine kurze Darlegung der Geschichte der Entdeckung.) Phys. Zeitschr. **13**, 31—32, 1912.

F. Friedmann, Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen vom Uran. Wien. Ber. **120**, 1361—1371, 1911.

E. Goldstein, Über Erzeugung von Kanalstrahlen in Kalium, Rubidium und Cäsium. Phys. Zeitschr. **13**, 6, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Bildung und Geschwindigkeit negativer Ionen im Kanalstrahl. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1—8, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über den Durchgang von Kanalstrahlen durch Gase. Ann. d. Phys. **37**, 161—232, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Bemerkung zu unserer Arbeit: Bildung und Geschwindigkeit negativer Ionen im Kanalstrahl. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 168, 1912.

R. Seeliger, Die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 28—52, 1912.

L. Vegard, On the properties of the rays producing aurora borealis. Phil. Mag. **23**, 211—237, 1912.

4. Die Ionen in Metallen.

A. Aalderink, Thomsoneffekt. Bestimmungen in Eisen bei verschiedenen Temperaturen. 52 S. Diss. Groningen 1911.

L. Amaduzzi, Über den inneren Hallwachs-Effekt im Selen. Phys. Zeitschr. **13**, 165, 1912.

O. Boudouard, Résistivité électrique des aciers spéciaux. C. R. **153**, 1475 bis 1478, 1911.

W. Broniewski, Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium. Ann. chim. phys. **25**, 5—125, 1912.

L. B. Crum, Certain characteristics of light negative selenium. Phys. Rev. **33**, 538—548, 1911.

A. Eucken u. **G. Gehlhoff,** Elektrisches, thermisches Leitvermögen und Wiedemann-Franzsche Zahl der Antimon-Cadmiumlegierungen zwischen 0° und —190° C. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 169—182, 1912.

W. S. Gripenberg, Photosensitive antimonite cells. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1761—1762, 1911.

L. O. Grondahl and **S. Karrer,** The thermoelectric behavior of Heusler alloys in a magnetic field. Phys. Rev. **33**, 531—537, 1911.

N. Hesehus, Die elektrischen Eigenschaften der Körper in Abhängigkeit

von ihrem allotropen Zustande. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 365—371, 1911.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. Proc. Amsterdam **14**, 818—822, 1912.

E. Osterhuis, Über den Peltier-Effekt und die Thermosäule Eisen-Quecksilber. 56 S. Diss. Groningen 1911.

O. W. Richardson, The electron theory of contact electromotive force and thermoelectricity. Phil. Mag. **23**, 263—278, 1912.

A. Schaposchnikow, Die Ionisierung des kristallisierten Quarzes. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 423—435, 1911.

F. Streintz u. **A. Wellik,** Erwiderung auf die Bemerkungen von J. Koenigsberger, O. Reichenheim und K. Schilling zu unserer Arbeit „Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen". Phys. Zeitschr. **13**, 162—164, 1912.

5. Ionisation in Elektrolyten.

W. Biltz, Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die elektrolytische Dissoziation von Cäsiumnitrat. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 49—51, 1912.

H. Clausen, Temperatureinfluß auf Dichte und elektrische Leitfähigkeit wässeriger Salzlösungen. Ann. d. Phys. **37**, 51—67, 1912.

J. E. Enklaar, Die Dissoziationskonstante K_2 der Schwefelsäure und der Oxalsäure. Chem. Weekbl. **8**, 824—829, 1911.

P. Hertz, Über die Abhängigkeit des Leitvermögens binärer normaler Elektrolyte von der Konzentration. Ann. d. Phys. **37**, 1—28, 1912.

Kalischer, Bemerkung über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse. Elektrot. Zeitschr. **33**, 55, 1912.

H. R. Kreider and **H. C. Jones,** The conductivity of certain salts in methyl and ethyl alcohols at high dilutions. Amer. Chem. Journ. **46**, 574 bis 585, 1911.

N. E. Loomis and **S. F. Acree,** The application of the hydrogen electrode to the measurement of the hydrolysis of aniline hydrochloride and the ionization of acetic acid in the presence of neutral salts. Amer. Chem. Journ. **46**, 621—637, 1911.

R. Lorenz, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. V. Bemerkungen über die Dissoziation der geschmolzenen Salze. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 63—70, 1912.

G. Poma u. **Tanzi,** Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Dissoziationskonstante des Wassers. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 55—62, 1912.

A. Roshdestwensky and **W. C. Mc Cullagh Lewis,** The electrochemistry of solutions in acetone. Part I. Journ. chem. soc. **99**, 2138—2147, 1911.

E. W. Washburn and **W. J. Winninghoff,** Laws of „concentrated" solutions. III. Ionization and hydration relations of electrolytes in aque-

ous solution at 0°: (A) Caesium nitrate, potassium chloride and lithium chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1686—1713, 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Auerbach, Die Potentiale der wichtigsten Bezugselektroden. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 13—18, 1912.

H. G. Byers and **A. F. Morgan,** Influence of the magnetic field on passive nickel and iron. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1757—1762, 1911.

L. J. Desha and **S. F. Acree,** On difficulties in the use of the hydrogen electrode in the measurement of the concentration of hydrogen ions in the presence of organic compounds. Amer. Chem. Journ. **46**, 638 bis 648, 1911.

J. E. A. Geißler, Konzentrationsketten mit ternären Elektrolyten. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 131—137, 1912.

G. Guglielmo, Sul valore delle component della forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti. Lincei Rend. **21**, 102—109, 1912.

R. T. Hardman and **A. Lapworth,** Electromotive forces in alcohol. Part II. The hydrogen electrode in alcohol and the influence of water on its electromotive force. Journ. chem. soc. **99**, 2242—2253, 1911.

N. E. Loomis and **S. F. Acree,** A study of the hydrogen electrode, of the calomel electrode and of contact potential. Amer. Chem. Journ. **46**, 585—620, 1911.

Chr. Winter, Über einen elektrischen Lichtakkumulator. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 138—143, 1912.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

K. Birkeland, Mouvement d'une particule électrisée dans un champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **33**, 32—50, 1912.

N. Campbell, Relativitätsprinzip und Äther. Eine Entgegnung an Herrn Wiechert. Phys. Zeitschr. **13**, 120—128, 1912.

P. Debye, Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren. Phys. Zeitschr. **13**, 97—100, 1912.

P. Debye, Die Frage nach der atomistischen Struktur der Energie. Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **56**, 156—167, 1911.

L. Décombe, Sur la théorie des diélectriques. C. R. **154**, 191—193, 1912.

G. E. Gibson, Bemerkungen zum Planckschen Wirkungsquantum. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 104—112, 1912.

J. Ishiwara, Über die elektromagnetischen Impulsgleichungen in der Relativitätstheorie. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **6**, 164—176, 1911.

J. Koenigsberger, Über die Wirkung der Gravitation auf die Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 185—188, 1912.

M. Planck, Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 113—118, 1912.

H. Poincaré, Sur la théorie des quanta. Journ. d. phys. **2**, 5—34, 1912.

K. Przibram, Einige Bemerkungen über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Phys. Zeitschr. **13**, 106—108, 1912.

L. de la Rive, Sur la relation entre la masse électrique en mouvement et l'intensité du courant de convection. Arch. sc. phys. et nat. **33**, 28 bis 31, 1912.

J. Stark, Über einen Zusammenhang zwischen chemischer Energie und optischer Frequenz. Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn F. Haber. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 119—122, 1912.

W. F. G. Swann, A deduction of the effects of uniform translatory motion from the electrical theory of matter, without the employment of a transformation of the electromagnetic equations. Phil. Mag. **23**, 64 bis 86, 1912.

W. F. G. Swann, The Fitz Gerald Lorentz contraction and an examination of the method of determining the motions of electrons, when considered simply as singularities, moving so as to satisfy the electromagnetic scheme. Phil. Mag. **23**, 86—94, 1912.

A. Waßmuth, Die Bewegungsgleichungen des Elektrons und das Prinzip der kleinsten Aktion. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 123—136, 1912.

D. L. Webster, On an electromagnetic theory of gravitation. Proc. Amer. Acad. **47**, 559—581, 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. R. Ashworth, The magnetic temperature coefficients of the ferromagnetic elements in corresponding states. Phil. Mag. **23**, 36—45, 1912.

H. G. Byers and **A. F. Morgan,** Influence of the magnetic field on passive nickel and iron. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1757—1762, 1912.

E. Colver-Glauert and **S. Hilpert,** The magnetic properties of some nickel steels. Journ. Iron Steel Inst. **83**, 375—411, 1911.

J. Epstein, Die magnetische Prüfung von Eisenblech. Elektrot. Zeitschr. **32**, 1314—1317, 1911.

W. Esmarch, Die Theorie der magnetischen Strömung in zylindrischen und sphärischen Systemen von multizellularer Struktur. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 347—363, 1911.

T. Guesotto e **St. Breda,** Il fenomeno di Wiedemann in fili sottili di acciaio al silicio. Ricerche sperimentali. Cim. **3**, 5—29, 1912.

M. Hanriot et **F. Raoult,** Sur les coefficients d'aimantation de l'or. Bull. soc. chim. **9**, 1052—1056, 1911.

S. Hilpert u. **W. Mathesius,** Über die magnetischen Eigenschaften von Mangan- und Nickelstahlen. (Zugleich II. Mitteilung über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstahlen.) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 54—64, 1912.

W. Mathesius, Studie über die magnetischen Eigenschaften von Mangan- und Nickelstahl. 30 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1911.

H. Merczyng, Über die Brechung elektrischer Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge in flüssiger Luft. Ann. d. Phys. **37**, 157—160, 1912.

H. K. Onnes and **A. Perrier,** Research on magnetism. IV. On paramagnetism at very low temperatures. Proc. Amsterdam **14**, 674—678, 1911.

M. Owen, The thermomagnetic properties of elements. Proc. Amsterdam **14**, 637—644, 1911.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (12. note). Bull. soc. chim. **11**, 111—121, 1912.

A. Schulze, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77—93, 1912.

L. Verain, Sur la constante diélectrique de l'anhydride carbonique au voisinage du point critique. C. R. **154**, 345—347, 1912.

E. Wedekind u. **C. Horst,** Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums. Chem. Ber. **45**, 262—270, 1912.

P. Weiss, Sur la rationalité des rapports des moments magnétiques moléculaires et le magnéton. Journ. de phys. **1**, 965—988, 1911.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. Bauer, Sur la théorie du rayonnement. C. R. **153**, 1466—1469, 1911.

J. W. Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. VII. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 1—54, 1912.

H. A. Clark, The selective reflection of salts of chromium and certain other oxygen acids. Astrophys. Journ. **35**, 48—74, 1912.

W. W. Coblentz, Radiometric investigation of water of crystallization, light filters and standard absorption bands. Bull. Bur. Stand. **7**, 619 bis 663, 1912.

J. J. Dobbie and **J. J. Fox,** The absorption spectrum of quinine, cupreine, 6-methoxyquinoline and 6-hydroxyquinoline. Journ. chem. soc. **101**, 77—81, 1912.

H. Duval, Réfraction moléculaire de composés azoïques. Bull. soc. chim. **11**, 17—21, 54—61, 1912.

A. W. Ewell, Artificial rotatory polarization. Phys. Rev. **33**, 480—491, 1911.

A. W. Ewell, Rotationspolarisation durch Torsion. Phys. Zeitschr. **13**, 100—104, 1912.

K. Försterling, Formeln zur Berechnung der optischen Konstanten einer Metallschicht von beliebiger Dicke aus den Polarisationszuständen des reflektierten und des durchgegangenen Lichtes. (Mit Beobachtungen von N. Galli.) Gött. Nachr. **1911**, 449—454.

A. Hantzsch u. **Y. Shibata,** Über Rhodan-Kobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**, 309—324, 1912.

H. C. Jones and **W. W. Strong**, The absorption spectra of comparatively rare salts. The spectrography of certain chemical reactions and the effect of high temperature on the absorption spectra of nonaqueous solutions. (Thirty-fifth communication.) Amer. Chem. Journ. **47**, 27 bis 85, 126—179, 1912.

J. T. Littleton jr., The optical constants of alloys as a function of composition. Phys. Rev. **38**, 453—466, 1911.

S. Pokrowski, Ponderomotorische Wirkungen zirkular-polarisierter Strahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., 499—505, 1911; Phys. Zeitschr. **13**, 158—161, 1912.

J. Purvis, The absorption spectra of various iodine derivatives of benzene and toluene as vapours, in solution and in thin films. Journ. chem. soc. **99**, 2318—2325, 1911.

H. M. Randall, Residual rays of selenite. Astrophys. Journ. **34**, 308 bis 311, 1911.

F. Röhrs, Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Dissoziation in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Ann. d. Phys. **37**, 289—329, 1912.

P. A. Ross, Refractive index of metals. Phys. Rev. **33**, 549—556, 1911.

E. Rubien, Brechungsexponent für Natriumlicht und Dissoziationsgrad wässeriger Salzlösungen. 33 S. Diss. Rostock 1911.

A. Schulze, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77—93, 1912.

B. Walter, Absorptionsspektra phosphoreszierender Stoffe. Phys. Zeitschr. **13**, 6—11, 1912.

A. Werner, Sur les composés optiquement actifs du cobalt et du chrome. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 457—467, 1911.

N. Zelinsky u. **N. Rosanoff**, Über Absorptionsspektra im Ultraviolett der Nitroverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 629—638, 1912.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

F. A. Mc Dermott, Nature of light emitted by fireflies. Nat. 88, 279, 1911.

E. Goldstein, Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen in ultraviolettem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 33—42, 1912.

H. E. Ives and **M. Luckish**, The effect of red and infrared on the decay of phosphorescence in zinc sulphide. Astrophys. Journ. **34**, 173—196, 1911.

J. de Kowalski, Recherches sur la phosphorescence de composés organiques à basse température. Arch. sc. phys. et nat. **33**, 5—27, 1912.

H. Lehmann, Lumineszenzanalyse mittels der *UV*-Filterlampe. Phys. Zeitschr. **13**, 35—36, 1912.

W. E. Pauli, Über Phosphoreszenz. Phys. Zeitschr. **13**, 39—46, 1912.

L. St. Stevenson, The fluorescence of anthracene. Journ. phys. chem. **15**, 845—866, 1911.

B. Walter, Absorptionsspektra phosphoreszierender Stoffe. Phys. Zeitschr. **13**, 6—11, 1912.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

E. O'Connor, On the spectrum of the magnesium high frequency arc. Phil. Mag. **23**, 94—101, 1912.

E. J. Evans and **G. N. Antonoff,** The absorption spectrum of selenium vapor and the effect of temperature upon it. Astrophys. Journ. **34**, 277—287, 1911.

A. Fowler and **H. Shaw,** The less refrangible spectrum of cyanogen and its occurrence in the carbon arc. Proc. Roy. Soc. **86**, 118—130, 1912.

G. S. Fulcher, The production of light by cathode rays. Astrophys. Journ. **34**, 388—396, 1911.

H. G. Gale and **W. S. Adams,** An investigation of the spectra of iron and titanium under moderate pressures. Astrophys. Journ. **35**, 10 bis 47, 1912.

A. Harnack, Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff-, Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 281—312, 313—346, 1911.

O. J. Lee, Effects of variations of vapour-density on the calcium lines *H*, *K* and *g* (λ 4227). Astrophys. Journ. **34**, 397—403, 1911.

P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung und Lichtemission metallhaltiger Flammen. Heidelb. Ak. **1911**, 34. Abh.

A. Perot, Sur la longueur d'onde de la raie solaire D_1. C. R. **154**, 326 bis 329, 1912.

M. Reinganum, On relations between atomic volumes and spectra. Phil. Mag. **23**, 336, 1912.

R. Rossi, The widening of the hydrogen lines by high pressures. Astrophys. Journ. **34**, 299—302, 1911.

F. Sanford, Pressure-shift of spectral lines. Astrophys. Journ. **35**, 1—9, 1912.

L. H. Siertsema and **M. de Haas,** Determination of refractive indices of gases under high pressures. First paper. The dispersion of hydrogen. Proc. Amsterdam **14**, 592—603, 1911.

R. J. Strutt and **A. Fowler,** Spectroscopic investigations in connection with the active modification of nitrogen. II. Spectra of elements and compounds excited by the nitrogen. Proc. Roy. Soc. **86**, 105—117, 1912.

P. Weiss, Sur les spectres de bandes d'après quelques notes manuscrites de Ritz et une conversation. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 491—500, 1911.

P. Weiss, Notes on band spectra by W. Ritz. Astrophys. Journ. **35**, 75 bis 83, 1912.

R. W. Wood, Kritische Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Steubing über die strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. Zeitschr. **13**, 32—34, 1912.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. D. Babcock, The Zeeman effect for vanadium. Astrophys. Journ. **34**, 209–224, 1911.

H. D. Babcock, Note on the grouping of triplet separations produced by a magnetic field. Astrophys. Journ. **34**, 288–293, 1911.

H. du Bois, Der verallgemeinerte Zeemaneffekt in selektiv absorbierenden Körpern. Phys. Zeitschr. **13**, 128–136, 1912.

A. Cotton, Die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes. Le Rad. **8**, 363 bis 373, 1911.

E. Giurgea, Recherches sur le phénomène de Kerr dans les vapeurs et les gaz. C. R. **153**, 1461—1464, 1911.

J. M. Graftdijk, Magnetische Zerlegung des Nickel- und Kobaltspektrums und des Eisenspektrums (λ 4400 bis λ 6500). 45 S. Diss. Amsterdam 1911.

A. S. King, The influence of a magnetic field upon the spark spectra of iron and titanium. Summary of results. Astrophys. Journ. **34**, 225 bis 250, 1911.

J. E. Purvis, Note on the Zeeman effect for chromium. Astrophys. Journ. **34**, 312—313, 1911.

M. M. Risco, Die Asymmetrie der Zeemanschen Tripletts. Phys. Zeitschr. **13**, 137—142, 1912.

P. Zeeman, Note on the insulating power of liquid air for high potentials and on the Kerr electro-optic effect of liquid air. Proc. Amsterdam **14**, 650—655, 1911.

P. Zeeman, Der allgemeine Fall der magnetischen Zerlegung der Spektrallinien und seine Anwendung in der Astrophysik. Phys. Zeitschr. **13**, 86—95, 1912.

P. Zeeman and **C. M. Hoogenboom,** Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. Proc. Amsterdam **14**, 558—562, 1911.

P. Zeeman and **C. M. Hoogenboom,** Electric double refraction in some artificial clouds and vapours (second part). Proc. Amsterdam **14**, 786 bis 788, 1912.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

C. G. Barkla, Secondary rays produced by Röntgen rays. Journ. Röntgen Soc. **7**, 87—96, 1911.

P. Cardani, Sul rapporto esistente tra l'energia spesa in un tubo sorgente di raggi X e la ionizzazione prodotta dai raggi emessi. Cim. **2**, 453 bis 478, 1911.

Ch. L. u. F. A. Lindemann, Die Abhängigkeit des Durchdringungsvermögens der Röntgenstrahlen von Druck und Gasinhalt. Phys. Zeitschr. **13**, 104—106, 1912.

J. Stark, Zur Diskussion über die Struktur der γ-Strahlen. Bemerkung

zu einer Mitteilung des Herrn E. Meyer. Phys. Zeitschr. **13**, 161 bis 162, 1912.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

P. Achalme, Du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse. C. R. **154**, 352—355, 1912.

K. Auwers, Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen. Chem. Ber. **44**, 3679—3692, 1911.

J. W. Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. VII. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 1—54, 1912.

A. Hantzsch u. Y. Shibata, Über Rhodan-Kobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 309—324, 1912.

J. E. Mills, Chemical energy. Chem. News **105**, 18—21, 27—28, 1912.

K. Scheringa, Das periodische System. Chem. Weekbl. **8**, 868—869, 1911.

J. Stark, Über einen Zusammenhang zwischen chemischer Energie und optischer Frequenz. Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn F. Haber. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 119—122, 1912.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. I. Bandenspektrum und Valenzenergie. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 15—27, 1912.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

E. D. Congdon, Die Beeinflussung des Wachstums von Samen durch β-Strahlen. Wien. Ber. **120**, 1327—1336, 1911.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 2. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Alkalijodide in wässeriger Lösung. Wien. Ber. **120**, 1373—1400, 1911.

L. A. Pelous, Sur les relations des phénomènes d'osmose et des effluves électriques. C. R. **154**, 299—300, 1912.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

R. C. Snowdon, The electrolytic reduction of nitrobenzene. Journ. phys. chem. **15**, 797—844, 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. Andrejew, Chemische Wirkung der ultravioletten Strahlen. Synthese und Zerlegung des Wassers. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., chem. T., 1342—1364, 1911.

W. D. Bancroft, The photographic plate VII. Journ. phys. Chem. **16**, 26—68, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon**, Décomposition photolytique des poudres sans fumée par les rayons ultraviolets. Influence des stabilisants. Étude des poudres avariées. C. R. **154**, 201—203, 1912.

G. Ciamician e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. Nota XXI. Lincei Rend. **20**, 673—677, 1911.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autoxydationen. I. Chem. Ber. **45**, 38—43, 1912.

L. Geiger, Über die Schwärzung und Photometrie photographischer Platten. Ann. d. Phys. **37**, 68—78, 1912.

M. Kernbaum, Sur la décomposition de l'eau par les rayons solaires. Krak. Anz. **1911**, 583—586.

P. Lasareff, Übersicht über die Entwicklung der Vorstellungen von den Grundgesetzen der chemischen Lichtwirkung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, phys. T., Anh. 411—425, 1911.

P. Lasareff, Über den Einfluß des Druckes auf das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 657 bis 660, 1912.

P. Lasareff, Über das Ausbleichen von Methylblau im sichtbaren Spektrum. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 661—666, 1912.

L. Marmier, Action des rayons ultraviolets sur l'hyposulfite de sodium. C. R. **154**, 32—33, 1912.

J. Plotnikow, Photochemische Studien. IV. Über den photochemischen Temperaturkoeffizienten von Brom. Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 573 bis 581, 1912.

W. C. Reynolds and **W. H. Taylor**, The decomposition of nitric acid by light. Journ. chem. soc. **101**, 131—140, 1911.

J. Sterry, Reversal and re-reversal. Photogr. Journ. **51**, 320—322, 1911.

J. Sterry, Light and development. Photogr. Journ. **51**, 322—328, 1911.

P. Weiss, Les recherches de Ritz sur la photographie du spectre infrarouge. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 482—484, 1911.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

S. Curie, Über die Änderung der Aktivität mehrerer radioaktiver Substanzen mit der Zeit. Le Rad. **8**, 353—354, 1911.

L. V. King, Absorption problems in radioactivity. Phil. Mag. **23**, 242 bis 250, 1912.

K. W. F. Kohlrausch u. **E. v. Schweidler**, Über die experimentelle Unter-

suchung der Schwankungen der radioaktiven Umwandlung. Phys. Zeitschr. **13**, 11—14, 1912.

H. **Lieber,** Modern uses and applications of radium. Journ. Franklin Inst. **172**, 579—590, 1911.

E. **Meyer,** Über Schweidlersche Schwankungen. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn N. Campbell.) Mit einer Nachschrift von N. Campbell. Phys. Zeitschr. **13**, 73—83, 1912.

F. **Soddy,** The chemistry of the radioelements. London, Longmans 1912.

R. **Swinne,** Über einige zwischen den radioaktiven Elementen bestehende Beziehungen. Phys. Zeitschr. **13**, 14—21, 1912.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

S. **Curie,** Über die Verteilung der Emissionsintervalle der α-Teilchen des Poloniums. Le Rad. **8**, 354—356, 1911.

F. **Friedmann,** Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen von Uran. Wien. Ber. **120**, 1361—1371, 1911.

H. G. J. **Moseley** and W. **Makower,** γ-radiation from radium B. Phil. Mag. **23**, 302—310, 1912.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. **Fajans** and W. **Makower,** The growth of radium C from radium B. Phil. Mag. **23**, 292—301, 1912.

E. **Gleditsch,** Über das Mengenverhältnis von Uran und Radium in radioaktiven Mineralien. Le Rad. **8**, 256—273, 1911.

L. **Kolowrat,** Über einen Versuch, die elektrische Leitfähigkeit des Radiums D zu ermitteln. Le Rad. **8**, 401—404, 1911.

M. S. **Leslie,** Das Thorium und seine Zerfallsprodukte. Le Rad. **8**, 356 bis 363, 1911.

H. H. **Poole,** On the rate of evolution of heat by orangite. Phil. Mag. **23**, 183—192, 1912.

H. **Sirk,** Zur Frage nach der Existenz eines aktiven Elementes zwischen Uran und Uran X. Wien. Ber. **120**, 1569—1574, 1911.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

A. L. **Fletcher,** On the radium content of secondary rocks. Phil. Mag. **23**, 279—291, 1912.

A. **Gockel,** Über die in der Atmosphäre vorhandene durchdringende Strahlung. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 1—15, 1912.

V. F. **Heß,** Messungen der durchdringenden Strahlung bei zwei Freiballonfahrten. Wien. Ber. **120**, 1575—1585, 1911.

J. Joly, The radioactivity of the rocks of the St. Gothard tunnel. Phil. Mag. **23,** 201—211, 1912.

W. Knoche, Bestimmungen des Emanationsgehalts im Meerwasser und der induzierten Aktivität der Luft zwischen der chilenischen Küste und der Osterinsel. I. Phys. Zeitschr. **13,** 112—115, 1912. II. Ebenda 152 bis 157.

J. C. Sanderson, Der wahrscheinliche Einfluß des Bodens auf die örtliche atmosphärische Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **13,** 142—151, 1912.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

9. Band. Jahr 1912. Heft 3.

Berichte.

Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des organischen Chemikers.

Von **Fritz Eisenlohr.**

Der organische Chemiker ist zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung seiner Substanzen in vielen Fällen auf physikalische Hilfsmethoden angewiesen, sei es, daß der Konstitutionsnachweis auf rein chemischem Wege der Nachprüfung bedarf, sei es aus irgendeinem anderen Grunde, wie Empfindlichkeit des Molekülbaues gegenüber chemischen Eingriffen, sei es — und dies ist der häufigste Fall —, daß die physikalische Untersuchungsmethode in bezug auf Einfachheit und Zeitersparnis der rein chemischen unendlich überlegen ist. Unter diesen verschiedenartigsten physikalischen Methoden ist heute für den Chemiker mit am wichtigsten die Gruppe, die man unter dem Namen spektrochemische Methoden [1]) zusammenfaßt: die Erscheinungen der Absorption, der Fluoreszenz und der Molekularrefraktion und -dispersion.

Während nun aber die beiden ersten Methoden trotz intensivster Bearbeitung — und zumal für die Absorption gilt dies besonders —, trotz einer Fülle von Einzelkenntnissen noch nicht zu einem Punkte der Entwicklung gelangt sind, wo man auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten zur einwandfreien Erforschung weiterer, nicht eng begrenzter Gebiete übergehen könnte, trifft die Bedingung weitgehender Anwend-

1) Der Ausdruck „Spektrochemie“ für Zusammenhang von optischen Eigenschaften und Konstitution wurde von Brühl für die Refraktion und Dispersion geprägt. Wenn er auch sicherlich in obigem Sinne zu erweitern ist, wird er doch vielfach nur in seinem ursprünglichen Sinne verwandt.

barkeit zur Konstitutionsermittlung für unsere dritte spektrochemische Methode, die Molekularrefraktion und -dispersion, zu.

In dieser Methode findet der Chemiker ein sehr günstiges Verhältnis von Additivität und strukturellen Eigentümlichkeiten betont; vorherrschend tritt, besonders bei Verwendung von Brechungsexponenten endlicher Wellenlänge, eine zahlenmäßige Größe auf, welche sich für die einzelnen Atome und ihre Bindungsweisen additiv berechnet, und daneben äußern sich mehr untergeordnet spezielle Eigentümlichkeiten des Molekülbaues, ebenfalls diese Erscheinungen mehr oder minder in zahlenmäßigen Angaben betonend. Diese Angaben in absoluten Zahlenwerten machten es möglich, in einfachster Weise Vergleiche von Konstitutionseinflüssen über ein weites Gebiet hin zu verfolgen. Zugleich bedeuten diese Zahlen für den Chemiker einen plastischen Begriff: ihr gegenseitiges Verhältnis beruht in Annäherung auf dem tatsächlichen Raume, den die Moleküle erfüllen.

Ein weiterer Grund dafür, daß die Molekularrefraktion und -dispersion sich als Hilfsmethode eingebürgert hat, ist der, daß die Refraktometer nach Pulfrich, Heele usw. dem Chemiker bei der Bestimmung der Brechungsexponenten ein Minimum an Arbeit und Zeit kosten; und das gleiche ist von der zweiten nötigen Bestimmung zu sagen, die der Ermittlung des spezifischen Gewichtes gilt. Die rechnerische Verwertung der ermittelten Daten ist ebenfalls durch ausgearbeitete Tabellen außerordentlich vereinfacht.

Arbeiten auf dem Gebiete der Molekularrefraktion und -dispersion waren — wenn ich mich so ausdrücken darf — eine Zeitlang Modesache. Es folgte jedoch eine Zeit, wo infolge von Enttäuschungen und Mißerfolgen, zu denen diese Arbeiten geführt hatten, das Interesse an diesem Gebiete beinahe erloschen war. Und erst die allerletzten Jahre haben wiederum hierin eine Wandlung hervorgerufen. Dem heutigen Stande der Gesetzmäßigkeiten auf diesem Gebiete und der auf Grund dieser erzielten Leistungsfähigkeit der Methode gilt diese Besprechung, welche Punkte am besten im Zusammenhang mit einer kurzen Betrachtung ihrer Entwicklung darzulegen sind.

Die Bestrebung, den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften eines Körpers und seinem Lichtbrechungsvermögen durch einen Refraktionsausdruck wiederzugeben, sind bekanntlich sehr alt und gehen bis auf Newton zurück. Die den Zusammenhang ausdrückende Formel hat mehrmals gewechselt, bis sie jetzt in dem Lorentz-Lorenzschen Refraktionsausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ zur allgemeinen Annahme

gelangt ist. Für den Chemiker spielt dieser (spezifische Refraktion) mit dem Molekulargewicht vervielfachte Ausdruck, die Molekularrefraktion, eine wichtige Rolle, seit zum ersten Male durch Berthelot nachgewiesen wurde, daß er für das Molekül eine additive Größe ist. Landolt verfolgte diese Tatsache weiter und legte dar, daß der Refraktionsausdruck eines jeden Moleküls sich darstellen lasse durch die Summe der Einzelrefraktionen der in ihm enthaltenen Elemente, für welche er Refraktionsäquivalente ableitete.

Diese Betonung weitgehendster Additivität bei Landolt würde hiernach die Refraktion als eine Methode erscheinen lassen, die eventuell analytischen Zwecken genügen könnte, von irgendwelchen Einflüssen der Struktur eines Körpers aber keinerlei Bild gibt. Da auch die Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen einer Mischung und dem ihrer Bestandteile sich nach einfachen Formeln durchführen läßt, zeigt Landolt, wie bei bekannter Dichte und Indizes der Komponenten und des Gemisches sich der Prozentgehalt der beiden Anteile mit Hilfe der Refraktion recht genau ermitteln läßt. Er zeigt aber noch weiter, wie man auch mit Zuhilfenahme der Indizes und Dichte eines Körpers sowie der betreffenden durch das Atomgewicht geteilten Atomrefraktionen die Zusammensetzung einer Verbindung berechnen kann.

Seit Landolt ist der Gang der Molekularrefraktion der, daß bis auf den heutigen Tag sich mehr und mehr neben dem vorwiegend additiven Charakter der Methode strukturelle Einflüsse bekannt geben, die sich nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten richten. So wird aus der Analysenmethode allmählich die konstitutive Methode. Es war gefunden worden, daß Äthylen- und Azetylenbindungen sich optisch zum Ausdruck bringen, ebenso wie sich die verschiedenen Arten des Sauerstoffs (Karbonyl [O''], Äther- [$O^{<}$] und Hydroxylsauerstoff [O']) optisch unterscheiden. Alle diese Einflüsse mußten in dem Maßstabe der Methode, den Äquivalenten, zum Ausdruck gebracht werden, wie dies in der letzten Brühlschen Berechnung (1893) geschah (H_α und H_γ-Linien), der sich die Conradische Berechnung für den Strahl D einordnet. Inzwischen hatte man die ursprüngliche Ansicht über das Zerstreuungsvermögen eines Körpers, das in keinerlei Zusammenhang mit der Refraktion und Konstitution eines Körpers stehen sollte, aufgegeben und vielmehr erkannt, daß gerade die Dispersion eine sehr stark konstitutionellen Einflüssen ausgesetzte Konstante ist. Dem wurde nun in der Differenz der beiden Strahlen H_γ und H_α durch Aufstellung der Dispersionsäquivalente Rechnung getragen.

Der Chemiker bezieht beinahe ausschließlich seine Daten auf diese Äquivalente; die Übereinstimmung mit den berechneten Zahlen ergibt ihm optisch normale Werte; bei optisch anomalen Werten liegen weitere struktuelle Einflüsse vor, denen die Äquivalente keine völlige Rechnung tragen; diese Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten sind es aber, die der Chemiker zumeist bei Konstitutionsermittlungen benützt.

War man nun auf Grund der Tatsache, daß sich Bindungsverhältnisse wie Äthylenbindung (/‾), Azetylenbindung (/=) usw. optisch zum Ausdruck bringen, imstande, zwischen sättigungsisomeren Körpern ohne weiteres zu unterscheiden, so blieb zu untersuchen, ob auch andere Bindungsverhältnisse, wie der Ringschluß, derart nachzuweisen sind. Brühl, der sich mit dieser Frage eingehend beschäftigte, verneinte sie; es unterscheiden sich also eine Verbindung C_6H_{14} und eine solche zyklische C_6H_{12} in optischer Beziehung nur um die Differenz

CH_2
H_2C / \ CH_2
| CH_2
H_2C H
\ H
CH_2

CH_2
H_2C / \ CH_2
H_2C \ / CH_2
CH_2

des Wertes H_2. Tatsächlich ergaben sich für diese allgemein ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten eine Reihe von Ausnahmen: so bedingen der Dreiring (C, C—C als Dreieck), der Vierring (C—C | | C—C) und die semizyklische Doppelbindung des Ringes $C<$ (C—C, C—C) $>C=C$ besondere Zuschläge zu der Summe der berechneten Äquivalente. Dem entgegengesetzt beansprucht ein heterozyklisches System von aromatischem Charakter, wie es z. B. im Thiophen

HC—CH
‖ ‖
HC CH
\ /
S

vorliegt, einen Minderbetrag (Depression) von bestimmter Höhe.

In dieser Art sehen wir sich eine ganze Anzahl spektrochemischer

Gesetzmäßigkeiten herausbilden, welche die Grundlage und Ausgangspunkte für die neueren und neuesten Forschungen auf diesem Gebiete abgeben. Sie lassen sich wohl am besten an der Hand einer Brühlschen Zusammenfassung betrachten, die im Jahre 1907 unter dem Titel „Die optischen Wirkungen aneinanderstoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen" erschien und besonders die für die Konstitutionsbestimmung so wichtigen optisch anomalen Fälle behandelte.

Unter aneinander stoßenden (konjugierten) Systemen von Doppelbindungen versteht man Konfigurationen wie $C = C - C = C$, worin die ungesättigten Gruppen durch eine einfache Bindung voneinander getrennt sind. Einem derartigen System kommt in optischer Beziehung eine Sonderstellung zu (auch in chemischer Hinsicht, z. B. Additionsvermögen, wurde eine solche später nachgewiesen), indem einem derartigen Komplex nicht durch einfache Summierung der Atomäquivalente nebst Inkrementen für doppelte (dreifache) Bindungen Genüge getan werden kann; vielmehr bedingt diese Stellung Refraktions- und Dispersionsüberschüsse der gefundenen Werte gegenüber den berechneten, die man als „Exaltation" bezeichnet. Zum Unterschied von solchen konjugierten Systemen bezeichnet man solche mit nicht benachbarten mehrfachen Bindungen als „isolierte" ($C = C - C - C = C$); ein dritter Fall wäre der der direkt aneinander stoßenden Doppelbindungen ($C = C = C$), den man als „kumuliertes" System bezeichnet.

Der Fall der isolierten wie kumulierten Doppelbindungen liefert optisch normale Werte; im Gegensatz zu ihnen exaltieren die konjugierten Systeme (vgl. die Tabelle).

	M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
Berechnet für $C_6H_{10}|^{=}_{2}$	28,89	1,05
Diallyl $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$ isoliert, optisch normal	28,77	1,00
Isodiallyl $CH_3 - CH = CH - CH = CH - CH_3$ konjugiert, optisch anomal	30,64	1,57
Valerylen[1] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!> C = C = CH_2$ ($C_5H_8|^{=}_{2}$) kumuliert, optisch normal	24,34	0,94
berechnet für $C_5H_8|^{=}_{2}$	24,39	0,94

1) Die entsprechende Verbindung C_6H_{10} ist nicht bekannt.

Dieser Unterschied ist für die Konstitutionschemie insoweit sehr wichtig, als nun auch unter Umständen ohne weiteres zwischen den Verbindungen von gleichem Sättigungsgrad zu unterscheiden ist. Auf dem Gebiete der Terpenchemie, wo in der großen Gruppe von Körpern der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}|^{=}_{2}$ auf rein chemischem Wege sehr schwer über die Lagerung der Doppelbindungen zu entscheiden ist, hat diese Unterscheidungsmöglichkeit eine Reihe von wichtigen Aufklärungen gebracht.

In der Wirkung sind dieser Gruppierung $C=C-C=C$ völlig analog konjugierte Systeme, in denen andere ungesättigte Bindungen vorhanden sind, z. B. die Konjugation aus einer Äthylenbindung und einer Karbonylbindung ($C=C-C=O$); stets können auch die Äthylenbindungen durch die Azetylenbindungen vertreten sein. Einer weiteren möglichen Kombination, zwei konjugierten Karbonylgruppen ($O=C-$ $-C=O$) kommen jedoch nach Brühl keine Exaltationen, sondern optisch normale Werte zu.

Die exaltierende Wirkung konjugierter Äthylenbindungen trifft aber auf eine sehr große Körpergruppe, die der Benzolderivate, nicht zu, denen man ihrem optischen Verhalten nach die Kekulésche Formulierung z. B. für Benzol die Konfiguration $CH \begin{matrix} \nearrow CH-CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow \end{matrix} CH$ zuschreibt. Stellt man die gefundenen und nach dieser Formel berechneten Werte zusammen, so ergibt sich:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
gefunden für Benzol (Brühl)	25,99	26,19	1,17
berechnet für $C_6H_6|^{=}_{3}$ [1]) . .	26,32	26,43	1,14
(berechnet für C_6H_6 . . .	20,80	21,31	0,45).

Man kann nun freilich ebensogut bei der Formulierung nach Baeyer

$$\begin{matrix} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{matrix}$$

der Eigenart des aromatischen Körpers dadurch gerecht werden, daß man den sechs zentrischen Bindungen den optischen Effekt der drei Äthylenbindungen zuspricht; nur müßte man in den Fällen, wo

1) Legt man die Eisenlohrschen Äquivalente (vgl. S. 328) zugrunde, so wird die Übereinstimmung für die Refraktionszahlen bedeutend besser: $M\alpha = 26,09$, $M_D = 26,30$.

mit dem Benzolkern eine Doppelbindung konjugiert ist (z. B. Styrol $(C_6H_5) = CH_2$) und eine Exaltation resultiert, ein Umschlagen in die Kekulésche Form annehmen, weil sich hier durch die optische Exaltation ein System konjugierter Doppelbindungen anzeigt, z. B.

$$HC \langle \text{CH CH} / \text{CH CH} \rangle C - CH_2 - CH = CH_2$$

Allylbenzol

$$HC \begin{matrix} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH - CH \diagup \end{matrix} C - CH = CH_2 - CH_3$$

Propenylbenzol

Chemisch unterscheiden sich die aromatischen Körper dadurch von anderen ungesättigten Verbindungen, daß die Benzolverbindungen im Gegensatz zu ihnen erst bei höherer Temperatur Brom addieren und durch alkalische Permanganatlösung angegriffen werden. Werner und Ostromißlensky zeigten uns aber in dem Tetranitromethan jüngst ein neues Reagens auf Äthylenbindungen, das auch mit den aromatischen Körpern in gleicher Weise wie mit olefinischen reagiert. Damit kann man vorderhand die für die Spektrochemie sehr wichtige Frage zugunsten der Kekuléschen Formel entscheiden.

Freilich bleibt noch eine Schwierigkeit bestehen: Der Benzolring nach Kekulé ⬡ enthält drei Äthylenbindungen, die sämtlich zueinander konjugiert sind und liefert trotzdem optisch normale Refraktions- und Dispersionsdaten. Dem System kommt jedoch, wie der erste Blick auf das Formelbild zeigt, ein Gleichgewichtszustand, veranlaßt durch die drei Doppelbindungen, zu, was die Thielesche Variation der Kekuléschen Benzolformel ⬡ am besten zum Ausdruck bringt. Die optische Exaltation eines konjugierten Systems bedeutet eine Vergrößerung des Raumes, den das Molekül erfüllt (vgl. S. 316), die offenbar durch diese Gleichgewichtslage der Doppelbindungen in diesem Falle verhindert wird. Mit Brühl nennen wir ein derartiges System ein „neutral konjugiertes", von dem wir optisch normale Werte erwarten [1].

---

1) Treten Seitenketten in den Benzolkern ⬡ $- R$, so entsteht

Bis vor ganz kurzer Zeit stand der optischen Untersuchung kein zweites derartiges System zur Verfügung. Vor ganz kurzem hat Willstätter das Oktatetraën, der dem Benzol entsprechende Achtring mit vier Äthylenbindungen, dargestellt und in der Tat auch hier optisch normale Werte erhalten.

Zu erwähnen bliebe noch, daß nach den Ergebnissen der Molekularrefraktion und -dispersion die Kekulésche Formulierung für alle Benzolderivate in Betracht käme, also auch für solche Körper, für welche Baeyer aus chemischen Gründen entschieden die zentrische Formel angewendet wissen will (Phthalsäureester), oder welchen Kauffmann auf Grund von Erscheinungen der Fluoreszenz die Dewarsche Formel [Formel] zuschreibt (z. B. Anilin).

Die Brühlsche Zusammenfassung erörtert sodann noch eine Reihe von Konjugationsmöglichkeiten, an denen der Stickstoff beteiligt ist. Während sich das bisher Gesagte im großen und ganzen nur auf Körper bezog, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und weiter den Halogenen zusammengesetzt sind — auf welche Elemente sich auch die erwähnte Brühlsche Zusammenstellung der Atomrefraktionen beschränkt —, so wären zur Ergänzung kurz einige Worte über die Äquivalente des Stickstoffs und einiger weiterer Elemente wie Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon [1]) zu sagen. Regelmäßig begegnete man hier den größten Schwierigkeiten, indem sich für diese Elemente nicht einfach ein konstanter Wert event. einige wenige ermitteln ließen; vielmehr schwankten solche Zahlen, die aus verschiedenen Verbindungen gewonnen wurden, in recht beträchtlichen Grenzen. Wichtigkeit von diesen Elementen besitzt für den organischen Chemiker nur der Stickstoff und der Schwefel.

Wie verwickelt die Dinge beim Stickstoff liegen, zeigte Brühl in einer Reihe von Arbeiten, deren erste 1893 erschien. Einmal kommen ähnliche Bindungsverhältnisse in optischer Beziehung für den Stickstoff in Betracht, wie sie für den Sauerstoff zutreffen; dem Amidostickstoff ebenfalls kommen steigende Äquivalente zu, in dem Maße als mehr Valenzen an Kohlenstoff gebunden sind

---

offensichtlich eine Störung des Gleichgewichts; dem entsprechen dann auch Werte, die nur angenähert normal sind.

1) Äquivalente für die verschiedenen Elemente an Lösungen ermittelt — und dies geschah für sozusagen sämtliche Elemente —, werden hier nicht in Betracht gezogen (vgl. S. 350).

$C-N\begin{smallmatrix}-H\\-H\end{smallmatrix}$ primär $\quad C-N\begin{smallmatrix}-\\-H\end{smallmatrix}$ sekundär $\quad C-N\begin{smallmatrix}-C\\-C\end{smallmatrix}$ tertiär.

Daneben sind diese Äquivalente aber andere, je nachdem der Stickstoff an aliphatische oder aromatische Reste geknüpft ist. Doch stellt dies aber nur einen kleinen Teil dieser verschiedenen Fälle dar; denn um auch nur einigermaßen den optischen Daten des Stickstoffs in den verschiedenen Bindungen gerecht zu werden, mußte Brühl 33 verschiedene Stickstoffäquivalente aufstellen.

Mit dem Studium des optischen Verhaltens des Schwefels beschäftigten sich Nasini und dessen Mitarbeiter, welche sich damit begnügen mußten, nur einen Teil des Gebietes der schwefelhaltigen Körper durch Aufstellung der betreffenden Schwefelkonstanten uns zugänglich zu machen.

So stellten stickstoff- und schwefelhaltige Körper sichtlich einen schwachen Punkt der Methode dar, auf welchen sich mit Vorliebe Angriffe auf die Leistungsfähigkeit der Molekularrefraktion und -dispersion zu richten pflegten.

Die Konjugationsverhältnisse stickstoffhaltiger Körper behandeln die Brühlschen Ausführungen folgendermaßen: mehrfache Stickstoffbindungen, wie sie die Karbimgruppe ($C=N$) oder die Nitrilgruppe ($C\equiv N$) enthält, zeigen die analogen Konjugationserscheinungen wie die Äthylenbindung. Ferner aber vermag der einfach gebundene Stickstoff infolge freier „Residualaffinitäten" in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung zu exaltieren ($C=C-N$), und dieselbe Eigenschaft kommt nach Brühl ebenfalls auch dem Hydroxylsauerstoff zu. Damit wäre zum ersten Male in der Spektrochemie der Begriff der nicht abgesättigten Elemente betont. Untereinander können aber derartige Elemente kraft ihres nicht völlig abgesättigten Charakters keine Exaltationen hervorbringen: Hydrazin, H_2N-NH_2 (benachbarte Stellung zweier Amidostickstoffatome), ebenso wie Hydroxylamin $H_2N\cdot OH$ (Amidostickstoff benachbart zum Hydroxylsauerstoff) sind optisch normal.

Zum Schlusse geht Brühl auf das optische Verhalten ungesättigter heterozyklischer Systeme über, die, wie bereits betont, eine optische Depression (Mindterertrag der gefundenen Werte gegenüber berechneten) bedingen[1]). Die Höhe der Depression wechselt nach dem

1) Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Eigenschaften nur auf heterozyklische Gebilde von aromatischem Charakter (Thiophen, Pyrrol, Furan usw.) zu beschränken.

Charakter der Körper; es handelt sich jedoch zum Teil um recht beträchtliche Zahlen für die Refraktion, z. B. für Thiophen

```
HC — CH
‖     ‖
HC    CH
  \  /
   S
```

eine Einheit, wogegen die Dispersion stets nur schwach von der berechneten Zahl abweicht. Im Hinblick darauf, daß ein System, wie Thiophen, eine Konjugation von Äthylenbindungen enthält, also erhöhte Werte erwarten läßt, stehen wir hier einer sehr merkwürdigen, noch nicht geklärten Tatsache gegenüber. Tritt zu einem derartigen Gebilde eine Seitenkette, die mit einer Ringdoppelbindung eine Konjugation bedingt, so verschwindet die Depression, um einer Exaltation Platz zu machen. So betragen diese Werte für das Furfurol

```
HC — CH
‖     ‖
HC    C — C = O.
  \  /    H
   O
```

	M_α	M_D	$M - M_\alpha$
Gefunden	25,12	25,42	1,84
berechnet für $C_5H_4O''O^{<}\overline{\vert}_2$.	23,89	24,09	0,90.

Zweckmäßig betrachtet man diese Brühlsche Arbeit als den Ausgangspunkt für die neuere Entwicklung der Molekularrefraktion und -dispersion in ihrem Zusammenhange zur Konstitutionsermittlung. Eine ihrer Hauptaufgaben war, unter diesen noch voneinander isolierten Gesetzmäßigkeiten womöglich den Zusammenhang zu ermitteln. Die folgenden Ausführungen sollen sich mit dem beschäftigen, was sie als Erfolge bisher zeitigten.

Zur Zeit, da diese Brühlsche Zusammenfassung erschien, nahm das Interesse für Refraktion und Dispersion wieder bedeutend zu, nachdem nach manchem mißglückten Versuche, Konstitutionsbestimmungen allein auf Grund dieser Methode durchzuführen, die Spektrochemie in argen Mißkredit gekommen war. Arbeiten von Auwers, Grignard, Harries, Klages, Perkin, van Romburgh, Reif, Semmler, Zelinsky u. a. wandten sie besonders bei zyklischen ungesättigten Systemen an, wo rein chemische Arbeitsweise besonders häufig eine völlige Aufklärung nicht verschaffen kann.

Mit diesen Arbeiten häuften sich aber die Verstöße gegen jene von Brühl zusammengefaßten Regelmäßigkeiten, und zwar auch bei

Körpern, deren Reinheit und Konstitution einwandfrei feststand; vor allem waren es Körper, die hohe Exaltationen erwarten ließen und trotzdem sich optisch normal verhielten.

Sollte also die spektrochemische Methode der Refraktion und Dispersion wirklich ihren Anspruch als wertvolles Hilfsmittel des organischen Chemikers behaupten, so war eine weitgehende Klärung der Sachlage nötig. Die darauf abzielenden Arbeiten wurden im Greifswalder chemischen Institut 1909 begonnen und konnten überraschend schnell eine Fülle von Tatsachen wiedergeben, durch deren Gebrauch man erst imstande ist, wirklich dieses Hilfsmittel zu beherrschen. Die Übersichtlichkeit des Themas befürwortet, diese Neuentwicklung nicht chronologisch, sondern ihrem inneren Zusammenhang nach zu schildern.

Vor allem waren folgende zwei Fragen zu beantworten als Prüfung auf die Brühlschen Thesen:

1. Tritt eine optische Exaltation nur im Falle der Konjugation von ungesättigten Gruppierungen auf?

2. Entspricht tatsächlich dem konjugierten System in jedem Falle eine optische Exaltation?

Vorauszunehmen ist, daß sich die ersten Arbeiten (Auwers und Eisenlohr) auf Verbindungen beschränkten, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen (untergeordnet) bestehen, wogegen komplizierter gebaute Systeme, wie sie z. B. Stickstoffverbindungen bieten, für spätere Betrachtung aufgehoben blieben.

Die Sichtung der Literatur ergab unter der großen Menge der vorhandenen Daten keinerlei Fälle, wo bei Körpern ohne konjugierte Systeme ungesättigter Gruppen Exaltationen auftreten, ohne daß man Ausnahmen nicht durch mangelnde Reinheit hätte erklären können. Tatsächlich verhalten sich demnach solche Verbindungen optisch normal. Eine Schwierigkeit bereitete aber die Festsetzung der Grenze zwischen optisch normal und optisch anomal. Als Fehlergrenze für die Molekularrefraktion hatte Landolt folgende Zahlen aufgestellt, die dem Wachsen dieser Werte mit steigendem Molekulargewicht Rechnung tragen:

Molekulargewicht .	100	200	300 usw.
Fehlergrenze . .	$\pm 0{,}2$	$\pm 0{,}4$	$\pm 0{,}6$ Einheiten[1]).

---

1) Bezogen auf die ältere $\frac{n-1}{d} \cdot M$-Formel; da z. B. die Molekularrefraktion für das Molekulargewicht 100, die Dichte 1,000 und den Index $n = 1{,}5000$ nach der n-Formel 50,0, nach der n^2-Formel 29,4 beträgt, wäre

Für die Dispersionsangaben existierte überhaupt keine zuverlässige Fehlergrenze, und die Landoltschen Zahlen, wie die Brühlsche Fehlergrenze für die Refraktion waren inzwischen in Vergessenheit geraten. Wie zu zeigen sein wird, wurden nun sämtliche Bestimmungen auf ein Molekulargewicht 100 bezogen, so daß auch die Fehlergrenze einfach zu definieren ist. Eine solche von $\pm 0,2$ Einheiten für die Molekularrefraktion und von ± 5—6 Proz.[1]) für die Dispersion (bezogen auf die berechnete Größe) ließ sich, wie Versuche zeigten, leicht einhalten, ja unter Umständen kann man sie auf die Hälfte dieser Zahlen beschränken.

Bei den optischen Angaben, namentlich solchen von Exaltationen, bedingen die Brühl-Conradyschen Äquivalente eine gewisse Unsicherheit, die sich in den Differenzen gegenüber den beobachteten Werten derart ausdrückt, daß sich mitunter für den Strahl H_α beträchtlich höhere Zahlen ergeben als für den Strahl D, während naturgemäß diese Werte bei fallender Wellenlänge steigen müßten. (Es beruht dies auf der ungleichmäßigen Ableitung an ungleichem Material durch Conrady gegenüber Brühl.) So findet man z. B. für eine Verbindung $C_{16}H_{24}O_5|^{=}$ (Kamphokarbonsäurekohlensäureäthylester, konjugiertes System) für H_α eine Exaltation von 1,15, für D eine solche von nur 0,73 Einheiten. Ein derartiges Zahlenverhältnis kann naturgemäß die Unterscheidung zwischen optisch normalen und optisch anomalen Fällen sehr erschweren; daß es durch den optischen Charakter eine Verbindung selbst, als durch eine Eigentümlichkeit des Zerstreuungsvermögens bedingt war, wie Brühl vielfach annahm, war an und für sich bei solchen wenig zerstreuenden Körpern nicht wahrscheinlich. Als zweiter möglicher Grund wäre eine fehlerhafte Aufstellung der Atomäquivalente ins Auge zu fassen, und in der Tat weist deren Folge einen direkten Hinweis auf. Aus den oben aufgeführten Gründen entsprechen die Brühl-Conradyschen Werte nicht durchweg der natürlichen Bedingung, daß die Äquivalente mit fallender Wellenlänge steigen:

die Landoltsche Fehlergrenze ungefähr $^2/_3$ so groß zu fassen. — Brühl gibt (Ber. **25**, 1955. 1892) als Fehlergrenze für die Refraktion 0,3, für die Dispersion 0,03—0,04 Einheiten bei einem Molekulargewicht mittlerer Größe (ca. 120) an. — In Anbetracht der sehr schwankenden Höhe der Dispersion und des nur als rohen Mittelwert angegebenen Dispersionsäquivalentes für die Doppelbindung ist diese Fehlergrenze praktisch unbrauchbar.

1) Ursprünglich wurde ± 10 Proz. als Fehlergrenze gesetzt; praktisch genügt die Hälfte, und ein wiederholt gefundenes mehr als 5—6 Proz. betragender Überschuß weist auf optische Anomalität.

	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
C . . .	2,365	2,501	0,039
H . . .	**1,103**	**1,051**	0,036
O'' . . .	**2,828**	**2,287**	0,086
$O^{<}$ . . .	1,655	1,683	0,012
O' . . .	1,506	1,521	0,019
Cl . . .	**6,014**	**5,998**	0,176
$\equiv$ . . .	**1,886**	**1,707**	0,23 (?)

Der erste Blick auf diese Tabelle zeigt noch weitere schwache Punkte; z. B. käme nach ihr dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff fast völlig das gleiche Zerstreuungsvermögen zu, was mit der Erfahrung in jedem Widerspruche steht; oder dem ungesättigteren Äthersauerstoff käme ein niedrigeres Dispersionsäquivalent im Gegensatz zu höheren Refraktionsdaten zu als dem gesättigteren Hydroxylsauerstoff. Ferner hatte Brühl Verbindungen zum Ableitungsmaterial zugezogen, die wir als optisch anomal auszuscheiden verlangen müssen; das Dispersionsäquivalent für die doppelte Bindung war von Brühl als sehr unsicher, da als Mittel weit schwankender Zahlen ermittelt, bezeichnet worden. Auch fehlte unter den Conradyschen Werten das Inkrement für die Azetylenbindung (Strahl D). Mit den Äquivalenten dieser dreifachen Bindung hatte sich inzwischen Moureu an einem Material von 30 Körpern[1]) beschäftigt, von denen er jedoch nur bei zwei Verbindungen optisch normale Verhältnisse annimmt; an ihnen leitet er die Konstanten ab:

	$H\alpha$	D	$H\gamma - H\alpha$
$\equiv$	2,487	2,319	0,168

Verlangte aus den dargelegten Gründen die Methode der Molekularrefraktion und -dispersion in einer Neuberechnung dieser Konstanten eine sichere Grundlage, so sprach für eine solche noch eine Tatsache, die bei Verwendung der Brühl-Conradyschen Zahlen vielfach Beschränkung auferlegte. Es war bereits angedeutet worden, wie vielfach für Konstitutionsbestimmungen erst durch Ergänzung der Refraktionsdaten durch die der Dispersion sich Resultate erzielen lassen. Nun verhindert aber in vielen Fällen selbst leichte Gelbfärbung einer Substanz die Ermittlung des Brechungsexponenten für die Linie H_γ des Wasserstoffspektrums (wogegen sich die Linie H_β leicht ablesen läßt); und andererseits war in den spektrochemischen Angaben insoweit noch keine Einheit erzielt,

1) Fünf Körper in Lösung untersucht.

als sehr vielfach sich die Angaben nur auf die Linien H_α und H_β beschränken.

Die Neuberechnung der Äquivalente unter Einhaltung der betonten Gesichtspunkte wurde 1910 veröffentlicht[1]; 145 Körper, die als optisch normal anzusehen waren, wurden unter sorgfältiger Sichtung und Ergänzung durch eigene Untersuchung herangezogen. Die Äquivalente wurden für alle vier Linien H_α, D, H_β und H_γ und die Differenzen $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ aufgestellt, wobei die Bedingung des ständigen Ansteigens von H_α nach H_γ durchweg erreicht wurde, wie ihre Zusammenstellung zeigt:

		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H - H_\alpha$
Gruppe CH_2 . .	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Kohlenstoff . .	C	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff . .	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Karbonylsauerstoff	O''	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Äthersauerstoff .	O	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Hydroxylsauerstoff	O'	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Chlor	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom	Br	8,803	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Jod	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylenbindung	$/=$	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Azetylenbindung	$/\equiv$	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171

Bei Benutzung dieser Äquivalente für optisch anomale Verbindungen fallen nun die Exaltationen für die Linien H_α und D fast völlig zusammen[2], entsprechend der Tatsache, daß diese beiden Linien im Spektrum nahe beieinander liegen; z. B. für ein konjugiertes System, wie es im Styrol

$$HC\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C-CH=CH_2$$

1) Eisenlohr, Zeitschr. phys. Chem. **75**, 585, 1910.

2) Bei sehr hohen Exaltationen fallen naturgemäß die Werte für die beiden Strahlen etwas weiter auseinander; die Differenz vom Mittel beträgt maximal 4—5 Proz. Z. B. Phenylbutadiën

$$CH\begin{matrix}\diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C-CH=CH-CH=CH_2 \quad EM_\alpha + 4{,}56,\ EM_D + 4{,}80,$$

hiernach EM Refr. + 4,68.

vorliegt, betragen diese Überschüsse

	H_α	D
Exaltation . . .	+ 1,15	+ 1,18
(alte Werte . . .	+ 0,84	+ 1,01)

derart, daß man statt einem Bezug der Refraktion auf einen einzelnen dieser Strahlen einfach einen allgemeinen Refraktionsüberschuß + 1,15 einsetzen kann; dies ist von Bedeutung beim Vergleiche von Körpern, bei denen einmal nur die Bestimmung der H_α-Linie, das andere Mal nur die der D-Linie vorliegt.

Von den zwei prinzipiellen Fragen, welche sich Auwers und Eisenlohr gestellt hatten, sahen wir bisher nur die erste beantwortet; die zweite, schwierigere, welche lautete: entspricht jedem konjugierten System eine optische Exaltation, blieb noch zu beantworten.

Der Vergleich der in der Literatur vorhandenen Fälle, auch eigene Untersuchungen ergaben Schwierigkeiten, weil sich die Höhe der Exaltationen sehr wechselnd geltend machte, manchmal bis an die gesteckte Fehlergrenze hinabsteigend, manchmal sehr beträchtliche Zahlen liefernd. Jedenfalls war ein direkter Vergleich dieser Refraktions- und Dispersionsüberschüsse nicht möglich auch bei Beschränkung auf Verbindungen, die ein und derselben Körperreihe entnommen waren (z. B. Styrole, Terpene). Die qualitative Betrachtung dieser Werte führte zu keiner Beantwortung.

Ein glücklicher Gedanke ergab die Möglichkeit, solche Exaltationswerte nach der quantitativen Seite hin zu verfolgen, wodurch sich in der Tat die Lösung der Frage ermöglichte:

Im optisch normalen System deckt sich die Summe der Äquivalente der Bestandteile mit dem ganzen Bilde der Verbindung; anders jedoch im Falle der optischen Anomalität. Hier bezieht sich die die Exaltation bedingende Anomalität nur auf das Teilstück des Moleküls, welche das konjugierte System enthält. In dem vom Molekulargewicht freien Ausdruck der spezifischen Refraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)$ wird man in diesem Falle die prägnantere Angabe haben, wogegen im Ausdruck der Molekularrefraktion, z. B. für eine Verbindung $C_4H_9 - CH = CH - CH = CH - C_5H_{11}$, der der Mittelgruppe (konjugiertes System) entsprechende Überschuß über das ganze Molekül hin in Anrechnung gebracht wird. Für optisch anomale Fälle empfiehlt sich also zur Angabe der spezifischen Refraktion zurückzukehren oder zweckmäßiger deren hundertfachen Wert einzusetzen, um dieselbe Größenordnung wie bei der Molekularrefraktion einzuhalten.

Man bezieht also alle Fälle, welche ein optisch anomales Gebilde als möglich voraussetzen, auf ein gemeinschaftliches Molekulargewicht 100, was sich am einfachsten dadurch ausführen läßt, daß man die Überschüsse der Molekularrefraktion mit dem Ausdrucke $\frac{100}{\text{M.-G.}}$ vervielfacht. Zur Unterscheidung nennen Auwers und Eisenlohr die ersteren Werte molekulare Exaltationen (EM), die auf das Molekulargewicht 100 bezogenen Zahlen spezifische Exaltationen ($E\Sigma$). Als zweckmäßige Ergänzung dieser Refraktionsangaben ergab sich die der Dispersionsüberschüsse in der Form von Prozenten, bezogen auf die berechneten Zahlen (S. 326), wobei die beiden Dispersionen $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ innerhalb geringer Fehlergrenzen ($\pm$ 4 Proz.) gleiche Prozentzahlen liefern[1]). Auf dieser Art der Angabe beruht ferner die S. 326 erwähnte Möglichkeit, eine durchgehende Fehlergrenze festzusetzen (für die Refraktion maximal $\pm$ 0,2 Einheiten, für die Dispersion $\pm$ 5—6 Proz.).

Bei Benutzung der spezifischen Exaltationen für die Refraktionsangabe und der Angabe der Dispersion in Prozenten geben nun zusammengehörige Körpergruppen, z. B. homologe Verbindungen im Gegensatze zu der Verwendung der molekularen Überschüsse identische Zahlen. In der Zusammenstellung einiger homologer Styrole ist ersichtlich, wie nur Körper mit ungefähr gleichem Molekulargewicht ähnliche molekulare Exaltationen aufweisen, solche mit verschiedenem Molekulargewicht ganz andere, nicht vergleichbare Werte; die spezifischen Exaltationen gestatten dagegen durchgehend den direkten Vergleich (s. die folgende Seite).

Bei Verwendung der spezifischen Exaltationen wird aber ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Inkrement der Doppelbindung und der durch konjugierte Stellung bedingten Exaltation gemacht: ersteres ist völlig unabhängig von der Größe des Moleküls, letztere nicht.

1) Diese Fehlergrenze gilt bis zu 50 Proz. Überschuß, der höchst beobachteten Exaltation zweier konjugierter Doppelbindungen. Sind mehr Doppelbindungen an einer Konjugation beteiligt, so sind sehr viel höhere Exaltationen mit sehr viel größeren Schwankungen für die beiden Dispersionen möglich, z. B. Zimtaldehyd

$$HC \begin{matrix} \nearrow CH - CH \searrow \\ \searrow CH = CH \nearrow \end{matrix} C - CH = CH - CH = O \qquad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha + 141 \text{ Proz.},$$

$$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha + 160 \text{ Proz.},$$

welche Differenzen vom Mittelwert in Anbetracht der hohen Zahlen jedoch bedeutungslos sind.

		Mol.-Gew.	EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
Styrol . . .	$C_6H_5 - CH = CH_2$	104,1	+ 1,04	+ 1,17	+ 0,41	+ 0,68
β-Methylstyrol	$C_6H_5 - CH = CH - CH_3$	118,1	+ 1,29	1,41	+ 0,43	+ 0,77
1-4-Diphenyl-1-Äthyl-buten-3 . . .	$C_6H_5 - CH = CH - CH_2$ $H_3C - H_2C - CH - C_6H_5$	236,2	+ 2,54	+ 2,72	+ 0,80	+ 1,39

		Mol.-Gew.	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Styrol . . .	$C_6H_5 - CH = CH_2$	104,1	+ 1,10	+ 1,13	+ 45 Proz.	+ 45 Proz.
β-Methylstyrol	$C_6H_5 - CH = CH - CH_3$	118,1	+ 1,09	+ 1,19	+ 43 „	+ 48 „
1-4-Diphenyl-1-Äthyl-buten-3 . . .	$C_6H_5 - CH = CH - CH_2$ $H_3C - H_2C - CH - C_6H_5$	236,2	+ 1,08	+ 1,15	+ 43 „	+ 46 „

Der Unterschied scheint darin begründet zu sein, daß das Inkrement der Äthylen- und Azetylenbindung sich nur auf die durch sie direkt verknüpften Atome C_1 und C_2 bezieht ($- C_1 = C_2 -$), wie man ja nach der älteren Rechnungsweise je das halbe Inkrement in jedes dieser beiden Kohlenstoffatome einbezog, und wie dies auch jetzt noch für die Karbonyldoppelbindung ($C = O$) unter Aufrechnung des Mehrbetrags in den Sauerstoff geschieht.

Anders liegt die Sache bei der mit dem Molekulargewicht variabeln Exaltation, die sich auf einen ganzen Komplex im Molekül C_1, C_2, C_3 und C_4 bezieht ($C_1 = C_2 - C_3 = C_4$)[1]. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre auch zu prüfen, ob die Inkremente des Dreirings, Vierrings und der semizyklischen Doppelbindung mit dem Molekulargewicht variabel sind oder nicht (S 343).

An der Hand der Vergleichswerte, wie sie der Gebrauch der spezifischen Exaltationen lieferte, mußte man nun zur Antwort darüber in den Stand gesetzt sein, ob einem konjugierten System in allen Fällen eine Exaltation entspricht, und weiter, ob die Höhe dieser Exaltationen für verwandte Fälle dieselbe ist. Es konnte nun nachgewiesen werden, daß ein prinzipieller Unterschied hinsichtlich der Höhe des Überschusses für solche Fälle besteht, bei denen das konjugierte System seine Valenzen durch Wasserstoff absättigt, wo ($- CH = CH - CH = CH -$, sogenanntes „ungestörtes“ System) und andererseits für eine Gruppierung, wo Seitenketten zentral oder seitlich in das konjugierte System eingreifen (z. B.

$$\begin{array}{l} -CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH - \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} -CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - \end{array}$$

sogenanntes „gestörtes“ System). Stets liefert die „ungestörte“ Konjugation die höheren Werte gegenüber der „gestörten. Die eintretenden Seitenketten („Störungen“) vermindern also die Höhe der Exaltation, und besonders solche, welche an eines der zentralen konjugierten Kohlenstoffatome treten.

Mehrere derartige „Störungen“ summieren ihre Wirkung derart, daß im Falle der Anwesenheit einiger solcher Störungen die Exaltation fast ganz, ja unter Umständen völlig verschwinden kann. Dabei spielen in die Konjugation eingreifende Ringbindungen (z. B. wie im System

---

1) Wie anschließend dargelegt wird, kann sich die Höhe der Exaltation auf die Wirkung noch weiterer Kohlenstoffatome beziehen, wenn Seitenketten in oder an das konjugierte System treten.

$$HC\begin{matrix} \diagup CH-CH_2\diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2\diagup \end{matrix} CH-CH_3,$$ konjugiert gestörtes System $$HC\begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \underset{\underset{O}{\|}}{C}- \end{matrix}\Big)$$

die Rolle von eintretenden Seitenketten, ein beachtenswerter Punkt, weil dadurch die Analogie zwischen offenkettigen und zyklischen Körpern bedingt ist.

Die Wirksamkeit derartiger „störender" Substituenten wird am besten eine Zusammenstellung vor Augen führen:

		Anzahl d. Störungen	$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp. Proz.
Hexadiën 2—4	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ (ungestörtes System)	0	+ 2,0	+ 52
β-Methyl-styrol	$HC\begin{matrix}\diagup CH-CH\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}C-CH=CH-CH_3$ (eine zentral störende Ringbindung)	1	+ 1,1	+ 45
α-β-Dime-thylstyrol	$HC\begin{matrix}\diagup CH-CH\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}C-\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}=CH-CH_3$ (eine zentral störende Ringbindung und eine zentral störende Seitenkette)	2	+ 0,65	+ 30
β-β-Dime-thylstyrol	$HC\begin{matrix}\diagup CH-CH\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}C-CH=\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}-CH_3$ (eine zentral störende Ringbindung und eine seitlich störende Seitenkette)	2	+ 0,65	+ 30
α-β-β-Tri-methyl-styrol	$HC\begin{matrix}\diagup CH-CH\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}C-\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}-CH_3$ (eine zentral störende Ringbindung, eine zentral störende und eine seitlich störende Seitenkette)	3	+ 0,40	+ 20

Es zeigte sich aber, daß diese Verhältnisse in gleicher Weise für die Konjugation der Äthylenbindung mit der Karbonylgruppe gelten, und ferner, daß die gleiche störende Wirkung der Seitenketten auch durch Hydroxyl- und Alkoxylgruppen bedingt wird, das heißt: es ist auf Grund dieser Störungen der Zusammenhang zwischen dem optischen Verhalten entsprechender Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester gegeben:

ungestört:

Aldehyd $-CH=CH-CH=O$

gestört:

Keton $-CH=CH-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=O$

Säure $-CH=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O$

Ester $-CH=CH-\underset{\displaystyle O-R}{\underset{|}{C}}=O$

($R=$ Alkyl).

In den Arten dieser Störung besteht insoweit ein Unterschied, als die Alkoxylgruppe der Ester die Exaltation ganz besonders stark herabdrückt, ein mehrfach gestörter Ester also unter Umständen, wie zu zeigen sein wird, optisch normale Werte liefert.

Die verschieden starke Wirkung dieser Seitenketten mag wieder eine kleine Zusammenstellung verdeutlichen:

		$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp. Proz.
Aldehyd. .	keine Störung	+ 1,8	+ 50
Keton. . .	zentral störende Seitenkette	ca. + 1,0	+ 40
Säure. . .	zentral störende Hydroxylgruppe	ca. + 1,0	+ 40
Ester. . .	zentral störende Alkoxylgruppe	+ 0,80	+ 30

Ein Ester mit mehrfachen Störungen, wie z. B. ein System

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=O,$$

gibt für die Refraktion völlig normale Werte; das konjugierte System verrät sich nur noch in den Dispersionsdaten, die allgemein — wie auch die Zusammenstellungen ersehen lassen — durch solche Störungen weniger wie die Refraktion beeinflußt wird. Für obige Verbindung betragen die Daten:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden	40,17	40,43	0,85	1,38
berechn. für $C_8H_{14}O''O^{<}\,\overline{\overline{}}$	40,11	40,33	0,73	1,15
EM	+ 0,06	+ 0,10	+ 0,12	+ 0,23
$E\Sigma$	**+ 0,04**	**+ 0,07**	**+ 16** Proz.	**+ 20** Proz.

Aus alledem geht die Antwort auf die gestellte Frage hervor. Sie lautet: Dem konjugierten System entspricht entgegen

der Brühlschen These nicht stets eine optische Exaltation. Jedoch wissen wir, warum sie nicht auftritt, und ihr Ausbleiben ist ihrerseits imstande, uns wesentliche struktuelle Aufschlüsse über den Bau des Moleküls zu geben.

Wie waren nun aber diese erkannten Gesetzmäßigkeiten für die Konstitutionschemie zu verwerten? Betont war bereits auf S. 330, daß homologen entsprechenden Systemen dieselben spezifischen Exaltationszahlen zukommen; das bedeutet, daß eine Verlängerung der Kette keinen optischen Einfluß ausübt ($CH_2 = CH—CH = CH_2$ gibt dieselben spezifischen Exaltationswerte wie eine Verbindung $CH_2 = CH — CH = CH — C_{16}H_{33}$). Andererseits wirkt bei störenden Seitenketten nur das erste eingreifende Kohlenstoffatom, d. h. auch hier ist die Verlängerung der Kette für die optischen Daten bedeutungslos ($CH_2 = C(CH_3) — CH = CH_2$ gibt dieselben spezifischen Exaltationen wie der homologe Körper $CH_2 = C(CH_2—C_{15}H_{31}) — CH = CH_2$). Das bedeutet, daß wir durch Festlegen einiger spezifischen Exaltationen für die verschiedensten konjugierten Systeme Normalwerte besitzen, die auf sämtliche derartige Systeme zutreffen müssen, und daß wir diese Normalwerte als direkten Maßstab für die Konfiguration eines unbekannt gebauten Systemes anlegen können.

Die Tatsache, daß anscheinend zyklische konjugierte Systeme in anderem Maße durch störende Substituenten beeinflußt werden als entsprechende offenkettige, verweist uns auf eine größere Anzahl derartiger Normalwerte, die aber bereits für eine große Anzahl der möglichen Fälle in Tabellen, auf welche der Chemiker im Gebrauchsfalle zurückgreifen wird, vorliegen[1]).

Es hat also seit Brühl die Spektrochemie einen tüchtigen Schritt vorwärts gemacht; denn auf Grund dieser Ausführungen erhellt, daß nun auch die optischen Daten vielfach über die gegenseitige Lage von Doppelbindungen und Seitenketten Aufschluß geben.

Derartige Refraktions- und Dispersionsbestimmungen, auf Grund der spezifischen Exaltationen quantitativ geprüft, geben jedoch in manchen Fällen nicht die eindeutige Antwort, sondern lassen zwei Möglichkeiten bestehen, während nur weitere Möglichkeiten ausgeschaltet

1) Vgl. z. B. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. Ch. (2) 84, 32ff., 1911.

werden. Schon dieser Schritt bedeutet jedoch zumeist einen wichtigen konstitutionellen Einblick in den Bau des Moleküls; besonders auf dem Gebiete der homologen Dihydrobenzole und Menthadiëne waren derartige Bestimmungen auf Grund der Normalwerte ohne weiteres möglich; die beiden Reihen sollen hier je durch ein derartiges Beispiel belegt werden, da es sich gerade hier um Körperklassen handelt, wo rein chemische Arbeitsweise nicht immer imstande ist, sicher zu entscheiden.

Aus der ersteren Gruppe, der homologen Dihydrobenzole oder Zyklohexadiëne hatte Klages einen Körper dargestellt, ihn optisch untersucht und als Δ 1-3-Dihydro-m-xylol definiert

CH_3
|
C
H_2C / ⫽ CH
| |
H_2C \ ⫽ $C - CH_3$
CH

(konjugiertes System mit einer zentralen und einer seitlichen störenden Seitenkette). Unter Benützung der Normalwerte, welche für derartige zyklische Systeme aufgestellt waren, konnte ohne weiteres diese Formulierung verworfen werden; der Körper mußte nach seinen Refraktions- und Dispersionsdaten folgendermaßen formuliert werden:

CH_3
|
C
H_2C / ⫽ CH
| |
H_2C \ / $C = CH_2$
CH_2

(konjugiertes System gestört durch eine zentrale Ringbindung und eine seitlich eingreifende Seitenkette; daß eine der beiden Äthylenbindungen eine semizyklische ist, bedingt den gegenüber der Klagesschen Formulierung höheren Wert).

In diesem Falle gelang es (Auwers und Peters) auch den rein chemischen Nachweis in mühevoller Arbeit durch eine Ozonaufspaltung beizubringen.

Ein zweiter derartiger Fall sei dem Gebiete der Terpene entnommen. Dem α-Terpinen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}\overline{|}_2$ wurden eine ganze Reihe von Formeln zugeschrieben, teils mit, teils ohne konjugiertes System von Äthylenbindungen. Nachdem es gelungen war,

reine Präparate des Terpens darzustellen[1]), ergaben sich sehr bedeutende optische Exaltationen

$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
+ 1,0	+ 43 Proz.,

welche die **Wallach**sche konjugierte Formel

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH-CH\searrow \\ \searrow CH_2-CH_2\nearrow\end{matrix}C-CH\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CH_3\end{matrix}$$

als die einzig mögliche bewies, und wofür auch später der chemische Nachweis erbracht wurde[2]).

Diese Fälle werden wohl zur Genüge zeigen, wie auf Grund der streng zahlenmäßigen Verfolgung solcher optischer Gesetzmäßigkeiten (Normalwerte) Refraktion und Dispersion direkte strukturelle Einblicke gestatten, ein Vorzug, der in dieser Ausdehnung keiner anderen physikalischen Hilfsmethode des organischen Chemikers zukommt.

Was sich über die Störung konjugierter Systeme derart herausgestellt hatte, sollte noch seine um sehr viel erweiterte Anwendbarkeit beweisen, als **Auwers** und **Eisenlohr** sich von den bisher betrachteten Systemen mit einer einfachen Konjugation von Doppelbindungen ($C=C-C=C$ und $C=C-C=O$) zu solchen wandten, wo mehr als zwei Doppelbindungen in konjugierter Stellung ihre Rolle spielten. In der erwähnten **Brühl**schen Zusammenfassung war betont worden, daß allen solchen Systemen sehr hohe Exaltationen zukommen und u. a. wurde als Beispiel an den Zimtaldehyd

$$HC\begin{matrix}\nearrow CH-CH\searrow \\ \searrow CH=CH\nearrow\end{matrix}C-CH=CH-CH=O$$

mit dem konjugierten Systeme

$$\underset{|}{CH=C}-CH=CH-CH=O$$

($EM_D=+4{,}5$; $EM_\gamma-M_\alpha+2{,}6$) erinnert. Gerade bei dieser Gruppe ergab sich ein prägnanter Widerspruch zwischen dem tatsächlichen Befunde und aufgestellten Regeln: ein unzweifelhaft in reinster Form untersuchter **Auwers**scher Körper, der **1-4-Dimethylzyklohexadiën-1-3 Karbonsäuremethylester-2**

---

1) Vgl. **Auwers**, Ber. chem. Ges. **42**, 2424, 1909.

2) Über eine Anzahl weiterer derartiger Konstitutionsnachweise vgl. z. B. **Auwers** u. **Eisenlohr**, Ber. chem. Ges. **43**, 823, 827, 1910 u. J. pr. Chem. (2) **82**, 109, 1910.

```
            CH3
            |
            C
     H2C  /   \\ C — C = O
        |       |     |
     H2C  \   // CH   OCH3
            C
            |
            CH3
```

enthält drei doppelte Bindungen, die untereinander konjugiert sind, und liefert trotzdem Zahlen, die mindestens für die Refraktion als optisch normal anzusehen sind:

	M_α	M_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
EM	+ 0,09	+ 0,11	+ 0,10	+ 0,17
$E\Sigma$	+ 0,05	+ 0,07	+ 11 Proz.	+ 12 Proz.

in keiner Weise jedoch an die von **Brühl** für solche Kombinationen geforderte hohe Exaltationszahlen erinnern.

Auf Grund der Unterscheidung in ungestörte und gestörte konjugierte Systeme war hier sehr schnell Ordnung zu schaffen; stellt doch z. B. der obige Ester mit der Konfiguration

```
        |
        C1
          \\
           2C —————— 5C = O6
            |         |
           3CH        OCH3
            //
       \  4C
          |
```

nichts anderes dar als eine einfache Konjugation ($C_1 = C_2$, $C_3 = C_4$), deren exaltierende Wirkung durch eine Seitenkette geschwächt wird; freilich bildet diese Seitenkette ihrerseits mit $C_1 = C_2$ eine neue Konjugation, diese ihrerseits durch $C_3 = C_4$ gestört. Auf dieser Sonderstellung mußte es beruhen, wenn ein derartiges System für die Refraktion normale, für die Dispersion kaum erhöhte Werte lieferte.

Dem verschiedenen optischen Verhalten mit mehr als zwei konjugierten Doppelbindungen wurde durch Einteilung in die fortlaufende gehäufte Konjugation ($C = C - C = C - C = C$) und die gekreuzte Konjugation ($C = C - C = C$, mit $C = C$ am zweiten C) Rechnung getragen; dem ersteren Falle entspricht das Schema des **Zimtaldehyds** $C = C - C = C - C = O$ mit seinen sehr hohen Exaltationszahlen,

dem letzteren das des Auwersschen Esters $\begin{array}{c} C = C - C = C \\ \ \ | \\ \ \ C = O \end{array}$, dessen Werte nahezu optisch normal ausfallen [1]).

So gut es ging, wurden auch hier Normalwerte aufgestellt, die infolge der größeren Variationsmöglichkeit solcher Systeme nicht so scharf wie im Falle der einfachen Konjugation zu fixieren sind. Für die gehäufte, fortlaufende Konjugation ergaben sich die Exaltationszahlen nicht — wie vielleicht von vornherein zu erwarten — in der doppelten Höhe der einfach konjugierten entsprechenden Systeme; die Werte betragen vielmehr ca. das Dreifache.

Nicht ganz so einfach lassen sich derartige Normalwerte für gekreuzte Systeme aufstellen: auch hier nehmen Ester insoweit eine Ausnahmestellung ein (vgl. S. 334), als sie optisch normal oder angenähert derartige Werte liefern (Fall des erwähnten Esters $\begin{array}{l} \quad\ C = C - C = C \\ \qquad\ \ | \\ RO - C = O \end{array}$); dagegen verhalten sich gekreuzte Systeme von Äthylenbindungen in bezug auf die Höhe der Exaltationen ebenso wie das entsprechende ungestörte System zweier Äthylenbindungen ($\begin{array}{l} C = C - C = C \\ \quad\ | \\ \quad C = C \end{array}$ gleich $C = C - C = C$). Unter den möglichen Fällen der gehäuften, fortlaufenden Konjugation ($C = C - C = C - C = C$, $C = C - C = C - C = O$ und $O = C - C = C - C = O$ nimmt der dritte Fall, Konjugation zweier Karbonylbindungen mit einer mittelständigen Äthylenbindung eine gesonderte Stellung ein, aus Gründen, die noch nicht aufgeklärt sind. Trotz seines fortlaufenden Systems der konjugierten Doppelbindungen sind die Exaltationszahlen keineswegs von beträchtlicher Höhe, wie die Gegenüberstellung eines derartigen Beispiels, des Fumarsäureäthylesters, gegenüber den Zahlen des Zimtsäureäthylesters zeigen:

		$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
Fumarsäureäthylester	$\begin{array}{c} O = C - C = C - C = O \\ \quad\ \ \|\qquad\qquad\ \| \end{array}$	+ 0,65	+ 25 Proz.
Zimtsäureäthylester	$\begin{array}{c} C = C - C = C - C = O \\ \quad\ \ \|\qquad\qquad\ \| \end{array}$	+ 2,0	+ 100 „

1) Dieser prinzipielle Unterschied der beiden Kombinationen entspricht auch verschiedenem chemischen Verhalten, z. B. in bezug auf Additionsvermögen.

Der Fall dieser Art von Konjugation $\begin{array}{l} C - C = O \\ \| \\ C - C = O \end{array}$ erinnert in seiner Sonderstellung an den von Brühl diskutierten Fall zweier konjugierten Karbonylgruppen $\begin{array}{l} C = O \\ | \\ C = O \end{array}$ (vgl. S. 320), dem Brühl optisch normale Werte zusprach.

Auf Grund der Berechnung mit den neuen Atomrefraktionen, den spezifischen Exaltationen und den Gesetzmäßigkeiten über Störung konjugierter Systeme verlohnt es sich, diesen gänzlich aus dem allgemeinen Rahmen der konjugierten Systeme herausfallenden Fall noch einmal zu betrachten. Geht man darauf aus, die Frage der Exaltationsmöglichkeit eines derartigen Systems zu prüfen, so wird man sie am besten an dem nicht gestörten System prüfen; in der Tat wird hier sofort eine Sonderstellung ersichtlich.

Ein ungestört konjugiertes System zweier Karbonylgruppen liegt in einer einzigen Verbindung vor, dem Glyoxal $\begin{array}{l} H - C = O \\ \quad\ \ | \\ H - C = O \end{array}$. Der reine monomere Aldehyd wurde zum ersten Male vor wenigen Jahren von Harries und Temme als eine gelbgrüne Flüssigkeit dargestellt, die sich außerordentlich schnell verändert und fest wird[1]). Aus den Harriesschen Daten kann sich also nur eine Refraktion berechnen, die gegenüber der wahren höchstwahrscheinlich bedeutend zu klein ist; immerhin ergibt sich für den Strahl D der stattliche Überschuß von 0,81 Einheiten (Σ-Wert). Das einfach gestörte System, wie es im Brenztraubenaldehyd $\begin{array}{l} \quad\ \ H - C = O \\ \qquad\quad\ \ | \\ CH_3 - C = O \end{array}$ vorliegt, ist ebenfalls kaum zu untersuchen, da auch dieser Verbindung eine übergroße Neigung zur Polymerisation zukommt; dagegen liegen uns die Daten für zweifach gestörte Systeme

1) Um einen Begriff von der Schnelligkeit dieses Umwandlungsvorganges zu geben, sei ein eigener Versuch, das Glyoxal optisch zu untersuchen, geschildert. Das käufliche Produkt wird mit Phosphorpentoxyd im Vakuum erhitzt, wobei das monomere gasförmige Glyoxal in einer Vorlage durch Kühlung mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther kondensiert wird. Das dort in fester Form abgeschiedene Produkt wurde schnell aufgetaut und bei 15° in e n Pyknometer gefüllt. Schon nach ca. 1—2 Minuten bildeten sich dort feste Bestandteile, und ehe eine Wägung durchzuführen war, erstarrte der ganze Inhalt zu einer festen, polymeren Form des Glyoxals.

z. B. im Diazetyl

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = O \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3 - C = O \end{array}$$

oder den Oxalsäureestern

$$\begin{array}{l} RO - C = O \\ \quad\quad\; | \\ RO - C = O \end{array}$$

vor; ersterer zeigt eine spezifische Exaltation von 0,3 Einheiten, wogegen die Oxalsäureester infolge der stärker störenden Oxalkylgruppen mit + 0,2 Einheiten nahezu optisch normal sind.

Aus alledem geht hervor, daß wir einer Konjugation zweier Karbonylgruppen gegenüber den anderen Fällen der Konjugation nicht die von Brühl eingeräumte prinzipielle Sonderstellung zuzuschreiben brauchen, während die Fragen hinsichtlich der Höhe solcher Konjugationswirkung freilich einen Sonderfall darstellen kann, ebenso wie dies die Gruppierung $O = C - C = C - C = O$ tut.

Diese letztere führt zur Betrachtung einer Frage, welche für solche Systeme wichtig ist, der, ob stereoisomere Konfiguration sich hinsichtlich Refraktion und Dispersion zum Ausdruck bringt. Die Konjugation aus zwei Karbonylbindungen und einer mittelständigen Äthylenbindung bildet zwei Formen, wie sie z. B. den Fumarestern

$$\begin{array}{ccc} & & OR \\ & & | \\ & HC - & C = O \\ & \| & \\ O = C - & CH & \\ | & & \\ OR & & \end{array}$$

und den Maleinestern

$$\begin{array}{c} OR \\ | \\ HC - C = O \\ \| \\ HC - C = O \\ | \\ OR \end{array}$$

zukommen; die Frage wurde für solche Körper in den Auwers-Eisenlohrschen Arbeiten wieder aufgenommen, nachdem sie von Brühl in sehr viel breiterem Rahmen behandelt worden war. Brühl hatte gefunden, daß ein Teil solcher stereoisomere Formen sich optisch unterscheidet, ein anderer nicht. Syn- und Antiform eines Oxims z. B.

$$\begin{array}{ccc} R - C = R_1 & \text{und} & R - C = R_1 \\ \| & & \| \\ HO \cdot N & & N - OH \end{array}$$

die Hydroxylgruppe benachbart
dem Radikal R dem Radikal R_1

geben übereinstimmende Refraktions- und Dispersionsdaten; Formen dagegen, in denen das Gleichgewicht der Verbindung stärker differiert, unterscheiden sich optisch in recht beträchtlichen Zahlen, wobei stets der symmetrischen (Anti-) Form die höheren Refraktions- und Dispersionsdaten zukommen, was nun an den Formen des Fumar- und Maleintypus aufs neue bestätigt wurde.

Cisform

```
       HC — CH
      //       \\
HC <              > C — CH
      \         /       ||
       HC = CH    O = C — CH
                      |
                      OR
```

Allozimtsäureester

$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
+ 1,5	+ 70 Proz.

Transform

```
       HC — CH
      //       \\
HC <              > C — CH
      \         /       ||
       HC = CH          HC — C = O
                             |
                             OR
```

Zimtsäureester

$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
+ 2,0	+ 100 Proz.

Cisform

```
     OR
     |
HC — C = O
||
HC — C = O
     |
     OR
```

Typus der Maleinsäureester (Malein-, Zitrakonsäureester)

$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
+ 0,30	+ 13 Proz.

Transform

```
            OR
            |
       HC — C = O
       ||
O = C — CH
    |
    OR
```

Typus des Fumarsäureesters (Fumar-, Mesakon-, Akonitsäureester).

$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
+ 0,55	+ 26 Proz.

Wie aus den Darlegungen ersichtlich ist, ließen sich spektrochemische Gesetzmäßigkeiten bei diesen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen[1]) bis in kleine Details hin verfolgen und verwerten. Die Arbeit ist jedoch keineswegs auch auf dem derart beschränkten Gebiete abgeschlossen, da mancherlei Punkte noch aufzuklären sind. Eine vorderhand rätselhafte Wirkung üben

---

1) Vgl. S. 325.

z. B. die sogenannte gem. Dimethyl- und gem. Diäthylgruppe $(-\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}-$ und $-\overset{C_2H_5\ C_2H_5}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}-)$ bei offenen wie zyklischen Systemen aus, indem sie bald eine Steigerung der Refraktionswerte um ca. 0,2 Einheiten, bald ein Sinken um diesen Wert bewirken. Nach neueren Eykmanschen Arbeiten soll sich, wenn auch nur schwach, auch bereits eine Methylgruppe am gesättigten Sechsring optisch äußern. Entschieden verdienen ferner ringförmige Verbindungen mit fortlaufender gehäufter Konjugation (z. B. Tropiliden $H_2C\left\langle\begin{matrix} CH=CH-CH \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ CH=CH-CH \end{matrix}\right)$ Beachtung, indem solche Systeme lange nicht Exaltationszahlen in der erwarteten Höhe zeigen. Es ist wohl möglich, daß hier insoweit eine Analogie mit den Benzolderivaten (vgl. S. 321) besteht, als der Ring als solcher die von der konjugierten Stellung erstrebte Lockerung des Moleküls zum Teil verhindert. — Zu erwarten ist, daß derartige Fragen durch das stetig anwachsende Untersuchungsmaterial baldigst geklärt werden. Auch die früher angeschnittene Frage, bis zu welcher Höhe bei Benzolkörpern Exaltationen durch eintretende Substituenten (Störung der Neutralität im Ring) erfolgen können, wird zurzeit bearbeitet.

Es wären hier anzuschließen die Arbeiten, welche sich mit Spezialfällen der Ringbindungen beschäftigen. In einem Sonderdruck hat J. Östling (Greifswald 1911) neben anderen Eigenschaften auch die Refraktions- und Dispersionseinflüsse des Drei- und Vierrings behandelt, und seine Untersuchungen mit den schon bekannten Daten zusammengestellt, während eine Arbeit von Auwers und Ellinger die optischen Eigenschaften der semizyklischen Doppelbindung aufs neue untersucht.

Für alle drei Arten des Molekülbaues war bereits bekannt, daß sie Exaltationen für die Refraktion bedingen (vgl. S. 318); es handelte sich also darum, einmal deren Höhe genauer zu fixieren und ferner ihren Einfluß auf das Zerstreuungsvermögen zu untersuchen. An der Hand der vorliegenden Resultate bliebe zu entscheiden, ob nun diese Einflüsse nach Art der Äthylenbindung konstante Werte, also Inkremente liefern, oder ob vielmehr eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht vorliegt, wie dies für die Höhe der Exaltation zutrifft.

Was zunächst den Dreiring betrifft, so war bereits früher beobachtet, daß solche Systeme etwas höhere Werte für den Dreiring er-

geben, welche ein konjugiertes System zwischen Dreiring und einer Doppelbindung enthalten (z. B. Vinylzyklopropan $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C - CH = CH_2$); hiernach mußten die Werte für konjugierte derartige Systeme, und zwar ungestörte wie gestörte, jeweils besonders betrachtet werden. Aus der Östlingschen Zusammenstellung läßt sich ermitteln, daß dem Dreiring ein vom Molekulargewicht unabhängiges Inkrement zukommt, und zwar findet man für den Strahl D als diesen Wert für unkonjugierte Systeme 0,70 Einheiten, für ungestört konjugierte Systeme 0,82 Einheiten; der Wert für eine derartig gestörte Konjugation muß je nach der Art und Zahl der Störung wechseln; als roher Mittelwert ergibt sich die Zahl 0,76 Einheiten. Die Dispersion wird durch den Dreiring nur sehr schwach beeinflußt, etwa für unkonjugierte Systeme zu 5 Proz., während konjugierte Systeme Überschüsse von 10 Proz. über die theoretisch berechnete Zahl zeigen, also gerade die Fehlergrenze überreichen.

Ähnliches ergibt sich für den Vierring, der jedoch in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung keinen irgendwie wahrnehmbaren Überschuß bedingt; das ebenfalls vom Molekulargewicht unabhängige Refraktionsinkrement beträgt für den Strahl D nach den Östlingschen Zahlen 0,46, während die Dispersion angenähert normal ist.

Schwieriger ist es, zu entscheiden, ob in dem Mehrbetrag der semizyklischen Doppelbindung über das Inkrement der Äthylenbindung eine vom Molekulargewicht abhängige Größe vorliegt oder nicht. Als vom Molekulargewicht unabhängiger Mittelwert aus Bestimmungen von Wallach und Auwers und Ellinger ergibt sich die Zahl + 0,49, auf ein Molekulargewicht 100 berechnet 0,42, wobei in letzterem Falle die Schwankungen sehr viel niedriger sind. Soweit die Beobachtungen dies erlauben, scheint also in diesem Falle ebenso wie bei der Größe der Exaltation eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht vorzuliegen. Für die Dispersion bemerkten Auwers und Ellinger einen Überschuß von im Mittel 7 Proz., ein Wert, der sich nur wenig von der Fehlergrenze (5—6 Proz.) entfernt, jedoch regelmäßig gefunden wird. Vor allem durch den Vergleich mit den entsprechenden endozyklischen Körpern (⬡—) ergibt sich eine, wenn auch nur schwache Beeinflussung der Dispersion durch die semizyklische Bindung.

Ein beträchtlicher Teil der neuesten spektrochemischen Arbeiten beschäftigt sich mit den ungesättigten Eigenschaften einzelner Elemente

und ihrem optischen Einfluß, welche Frage schon, wie an früherer Stelle erwähnt, für den Stickstoff und den Hydroxylsauerstoff bereits durch Brühl erörtert worden war.

Schon bei dem ersten Teile der neuen Atomrefraktionen ergaben sich für das Chlor verschiedene Werte, je nachdem es sich in Chloriden an Alkyl oder an der Karbonylgruppe der Säurechloride $R - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} = O$ gebunden fand. Derartige Sonderfälle häuften sich, als die Konstanten des Stickstoffs und des Schwefels revidiert werden sollten, und vergleichsweise auch phosphorhaltige Substanzen kurz betrachtet wurden. Die große Variationsfähigkeit solcher Substanzen in optischer Hinsicht erklärte sich mit der großen Zahl von möglichen Konjugationen, von denen eine jede wieder analog den konjugierten Systemen von Doppelbindungen je nach den verschiedenen Einflüssen (Störungen) variabel ist. Die Ergebnisse, vor allem von Wichtigkeit für die aufzustellenden Äquivalente, ließen sich folgendermaßen zusammenfassen [1].

Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaft sind die Nebenvalenzen des nicht völlig abgesättigten Elementes anzusehen. Je nach dem Grade der Wirksamkeit der verfügbaren Nebenvalenzen ergeben sich höhere oder kleinere Exaltationen. Hierher gehören der einfach gebundene Sauerstoff (Hydroxyl- und Äthersauerstoff), die Halogene, der Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Es empfiehlt sich, eine derartige Konjugationswirkung auch in der chemischen Schreibweise auszudrücken, wie dies z. B. für ein Säurechlorid in folgender Weise geschieht $R - \underset{\displaystyle Cl \equiv}{\overset{|}{C}} = O$.

Die Abstufung in der Ungesättigtheit ist eine recht beträchtliche, wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigen soll:

		$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
Anilin	$\underset{\displaystyle C}{\overset{}{C}} = C - \overset{}{NH_2}$ (C–C einfach, NH_2 ⁞)	+ 0,9	+ 35 Proz.

1) Eisenlohr, Spektrochemie von Nebenvalenzen. Ber. chem. Ges. **44**, 3188, 1912, und Auwers, Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen. Ber. chem. Ges. **44**, 3679, 1912.

		$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
Thiophenol	$C=C-SH$ (C)	+ 0,4	+ 20 Proz.
Anisol	$C=C-O-CH_3$ (C)	+ 0,4	+ 17 „

Es können auch derartige Elemente mit wirksamen Nebenvalenzen gegeneinander konjugiert derartige Exaltationen bewirken, z. T. von ganz stattlicher Höhe wie ein System $R-N<^{Cl}_{Cl}$ (Dichloramin) $E\Sigma$ Refr. + 0,75, $E\Sigma$ Disp. + 20 Proz. Nicht der Fall ist dies stets bei konjugierter Stellung zweier gleichen Elemente, z. B. $-S-S-$, ebensowenig liefert ein benachbart zu Sauerstoff stehendes Stickstoffatom (z. B. Hydroxylamin) H_2N-OH eine Exaltation (S. 323). Störungen dieser Arten von Konjugation bewirken im großen und ganzen dasselbe Resultat wie bei konjugierten Doppelbindungen: die Exaltationen werden herabgedrückt. Doch macht sich hier insoweit eine Eigentümlichkeit geltend, als derartige mehrfach gestörte Systeme Mindererträge (Depressionen) aufweisen.

Was aus diesen Verhältnissen folgert, ist z. T. für diese Besprechung noch weiter zu verfolgen, vor allem in bezug auf die Möglichkeit, brauchbare Äquivalente für solche Elemente aufzustellen. Denn auf Grund der dargestellten Tatsachen ist es möglich, alle jene Fälle auszumerzen, welche Äquivalente liefern würden, deren zahlenmäßige Höhe auf Grund von konjugierter Stellung beruht und damit mit dem Molekulargewicht variable Werte liefern muß[1]). Man wird sich hier ebenso wie z. B. bei dem Ableitungsmaterial für das Inkrement der Äthylenbindung auf optisch normale Fälle zu beschränken haben.

Mit den freien Nebenvalenzen derartiger Elemente hängt es wohl auch zusammen, wenn den verschiedenen Valenzstufen eines Elementes (z. B. S^{II}, S^{IV} und S^{VI}) verschiedene optische Äquivalente zukommen, eine Frage, die noch eingehender zu untersuchen ist, und wofür sich vermutlich der Schwefel eignet. Ferner muß die aufs neue bestätigte Tatsache, daß dem Amidostickstoff bei stärkerer Absättigung durch Wasserstoff gegenüber Kohlenstoff kleinere Äquivalente zukommen,

1) Vgl. hierüber die Ausführungen am Schlusse dieser Besprechung.

$$(C-NH_2 \rightarrow {}^{C}_{C}\!>NH \rightarrow {}^{C}_{C}\!>N-C)$$

stärkste Absättigung, kleinste Äquivalente — geringste Absättigung, höchste Äquivalente

und der analoge Unterschied zwischen Hydroxylsauerstoff ($C-O-H$) und Äthersauerstoff ($C-O-C$) ebenfalls durch wirksame Nebenvalenzen erklärt werden.

Es konnte auf Grund dieser Tatsachen die lange Reihe der Brühlschen Stickstoffäquivalente (33) auf einige wenige Konstanten (5) beschränkt werden (primärer, sekundärer und tertiärer Amidostickstoff, Imidostickstoff [$-C=N-$] und Nitrilstickstoff [$-C\equiv N$]). Das gleiche wird von dem Schwefel zu sagen sein, dessen durch Konjugationsverhältnisse sehr kompliziertes Gebiet noch nicht zum Abschluß gebracht wurde.

Eine hübsche Bestätigung dafür, daß Konjugationswerte keine konstanten, sondern mit dem Molekulargewicht stetig steigenden Äquivalente zu liefern vermögen, bringt eine ganz neue Arbeit von Duval, die sich mit dem Inkrement der Azobindung beschäftigt[1]), und auf die noch an anderer Stelle zurückzukommen sein wird[2]). In der Gruppierung

$$HC\left\langle\begin{matrix}CH-CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle C-N=N-C\left\langle\begin{matrix}CH-CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle CH$$

liegt eine fortlaufende Konjugation $C=\underset{\substack{|\\C}}{C}-N=N-\underset{\substack{|\\C}}{C}=C$ vor, bei welcher sich für die mittelständige Gruppe $-N=N-$ nach den untereinander sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen ergibt:

	M.-G.	EM_{Li}[3])
Azobenzol	182	12,2
o-Benzolazobenzoesäuretrimethylester .	240	12,5
o-Benzolazobenzoesäuretriäthylester .	254	12,6
o-Benzolazobenzoesäuretripropylester .	268	13,0

1) Bull. Soc. chim. (4) 1912, 17 u. 54.

2) Ein Inkrement für die Diazobindung hatte Brühl am Diazoessigester abgeleitet, welcher Wert keineswegs für die hier in Betracht gezogenen Azokörper gilt.

3) Wegen der starken Färbung der homogenen Präparate konnte Duval nur den Index der Lithiumlinie bestimmen; die berechneten Zahlen beziehen sich auf den sehr nahe liegenden Strahl H_α, wonach in den obigen Angaben eine, wenn auch zahlenmäßig geringe Willkür herrscht.

Ist auch noch mancherlei auf diesem Gebiete zu tun, sind auch manche Punkte noch strittig und die Gesetzmäßigkeiten lange nicht so gut erforscht wie z. B. für konjugierte Systeme von Doppelbindungen untereinander, so liegt doch die Möglichkeit vor, durch strenge Scheidung in optisch normale und optisch anomale Fälle manches klarer zu beurteilen, als dies früher der Fall war. Das trifft z. B. für die Frage der optischen Betrachtung von tautomeren Körpern zu, vor allem für die Frage nach dem Zustand des Azetessigesters und seiner Homologen, ob Keton oder Enol oder Gemisch der beiden desmotropen Formen vorliegt. Während Brühl in älteren Arbeiten den Azetessigester auf Grund der refraktometrischen Untersuchung für reines Keton

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = O,$$

(unkonjugierte Form, optisch normale Daten) erklärt hatte, und dies sich mit Untersuchungen auf anderer Grundlage, Absorptionserscheinungen [1]) und chemischer Methode [2]) in Widerspruch stellte, konnte Auwers [3]) zeigen, daß die optischen Daten des Azetessigesters, berechnet mit den neuen Atomrefraktionen, einen kleinen Überschuß ergeben:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 0,29	+ 0,33	+ 9 Proz.;

daß man ferner bei Berücksichtigung der wirksamen Nebenvalenzen in der Enolform ($CH_3 - \underset{\underset{\vdots\vdots\vdots\, OH}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = O$ fortlaufende Konjugation aus Nebenvalenzen, Äthylenbindung und Karbonylbindung

$$\vdots\vdots\vdots\, O - C = C - C = O$$

aus diesem kleinen Überschuß den Schluß auf den Prozentgehalt von anwesendem Enol ziehen könne, der sich hiernach zu 8 Proz. ergibt (K. H. Meyer gibt auf Grund der Bromanlagerung einen Enolgehalt von 7,4 Proz. an).

Als Vorarbeit waren die spektrochemischen Daten derartiger Enole und Enolderivate festgelegt [4]), die einmal entsprechend der Enolform des Azetessigesters solche Nebenvalenzen in fortlaufender Kette zur Wirkung brachten ($\vdots\vdots\vdots\, O - C = C - C = O$), und diese Daten dem zweiten Fall gegenüberstellt, daß entsprechend der gekreuzten Konjugation diese Nebenvalenzen störend in das konjugierte System

1) Hantzsch, Ber. chem. Ges. **43**, 3049 u. 3366, 1910.
2) K. H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 220, 1911.
3) Auwers, Ber. chem. Ges. **44**, 3525, 1912.
4) Auwers, l. c. **44**, 3514, 1912.

eingreifen ($C = C - C = O$). Mit den Verhältnissen bei konjugierten

$$\begin{array}{c} C = C - C = O \\ | \\ O = \end{array}$$

Doppelbindungen stimmt es überein, daß stets das System der erstgenannten Form sehr viel höhere Exaltationen liefert.

Was noch von neueren, bisher nicht erwähnten spektrochemischen Arbeiten erschien, läßt sich mit einigen wenigen Worten besprechen, da es sich in den meisten Arbeiten (solche, die aus dem Greifswalder chem. Institut stammen) um Ergänzung der Normalwerte, Bestätigung einiger bereits erwähnten Gesetzmäßigkeiten und deren Anwendung handelt.

Auwers und Moosbrugger[1]) zeigen, daß tatsächlich ein System mit drei isolierten Doppelbindungen optisch völlig normal ist, was von einer Seite (Klages) bezweifelt worden war. Die Dissertation von Murawski beschäftigte sich mit dem Einfluß der Seitenkette als störender Substituent einer Konjugation, und bestätigte, daß nur das erste, eingreifende Kohlenstoffatom für die Höhe der Exaltation von Belang, die Länge der Kette also ohne Einfluß ist.

Mit der Konstitution des Kamphens beschäftigte sich Auwers[2]) in einer kritischen Betrachtung der Literatur; er legt dar, daß die zahlreich vorhandenen refraktometrischen Daten für dieses Terpen (Mittel $E\Sigma_D = +0{,}37$, $E\Sigma$ Disp. $= +7$ Proz.) einzig und allein für die Anwesenheit einer semizyklischen Doppelbindung sprechen; es kommt hiernach nur die Wagnersche Formulierung für den Körper

$$\begin{array}{l} \diagup\diagdown < CH_3 \\ |CH_2| < CH_3 \\ \diagdown\diagup = CH_2 \end{array}$$

in Betracht.

Ferner sind in diesem Jahre die beiden letzten Arbeiten (VIII und IX) der Brühlschen Serie „Spektrochemie des Stickstoffs“ [3]) erschienen, welche sich mit komplizierten Stickstoffverbindungen, vor allem zyklischen, beschäftigen. Die aus dem Nachlasse Brühls herausgegebenen Arbeiten liegen schon jahrelang zurück, gehen deshalb unabhängig von den Fortschritten der neueren Spektrochemie vor und kommen auch demgemäß für die exaktere Forschung auf dem Gebiete der Refraktion und Dispersion als Ganzes vorderhand nicht in Betracht.

1) Lieb. Ann. **387**, 167, 1912.
2) l. c. **387**, 240, 1912.
3) Ztschr. phys. Chem. **79**, 1 u. 481, 1912.

Es wäre zum Schlusse noch eine Besprechung der refraktometrischen Methode zu erwähnen, welche Rudorf[1]) in diesem Jahrbuche vor zwei Jahren veröffentlichte und welche über die Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des Chemikers den Stab brach. Die Arbeit hat inzwischen an anderer Stelle[2]) eine Berichtigung und Kritik erfahren. So soll mit Bezug auf diese Ausführungen hier nur nochmals betont werden, daß tatsächlich die Refraktion und Dispersion nur für die organische Chemie eine Rolle spielt, nicht für anorganische Körper, wie solche Rudorf in den Vordergrund schiebt. Worauf diese Scheidung beruht, ist nach den Ausführungen klar: der das Grundskelett aller organischen Körper bildende Kohlenstoff zeigt ein konstantes Äquivalent, solange nicht Bindungsverhältnisse und Konjugation eine Änderung bewirken; in den anorganischen Verbindungen dagegen werden durch die Nebenvalenzen der verschiedensten Elemente immer neue optische Variationen hervorgebracht.

Die Anwendung der refraktometrischen Methode erfährt für den Chemiker insoweit eine recht beträchtliche Einschränkung, als nur Untersuchungen angestellt in homogenem Zustand für Konstitutionsbestimmungen zuverlässige Daten zu liefern vermögen. Es liefert wohl mitunter ein Körper, gelöst in irgendeinem Lösungsmittel, dieselben Refraktions- und Dispersionswerte wie der homogene Körper; es ist dies aber keineswegs vorauszusehen, und die Verwendung eines anderen Lösungsmittels ergibt ganz andere Werte.

Diese Tatsache war schon lange bekannt, wie wohl sie immer wieder nicht beachtet wurde. Die erwähnte Arbeit von Duval gibt eine interessante Zusammenstellung der optischen Daten von Azokörpern, die in homogenem Zustand und daneben in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln gelöst untersucht wurden. Ihr ist die folgende kleine Zusammenstellung entnommen:

Lösungsmittel	M_{Li}
Azobenzol, homogen	62,20
Äthylenbromid	62,17
Nitrobenzol	62,23
Benzol	62,88
Zyklohexan	63,92
Eisessig	64,20[3]).

1) Rudorf, dieses Jahrbuch 7, 76, 1910.
2) Auwers, Ber. chem. Ges. **44**, 3527, 1911.
3) Interpoliert nach den Angaben für M_D.

Die Frage, warum Gemische und Lösungen gerade für die Molekularrefraktion und -dispersion im Gegensatz zu anderen Methoden eine Anzahl von Unsicherheiten bedingen, ja ihrer Verwendung bisher jede Sicherheit abzusprechen ist, wurde vielfach diskutiert, ohne in befriedigender Art bisher beantwortet zu werden. Man pflegte für diese Unstimmigkeit einen Grund physikalischer Natur anzunehmen, dem die verschiedenen Formeln nicht gerecht wurden.

Einen derartigen Hinweis enthält eine neue Wienersche Arbeit, die sich mit den Refraktionskonstanten beschäftigt[1]. Es wird dort gezeigt, daß die Lorentz-Lorenzsche Annahme einer homogenen kugelförmigen Gestalt der Moleküle, welche bei der Ableitung der n^2-Formel nur der Vereinfachung halber gemacht wurde, tatsächlich für diesen Ausdruck Bedingung ist und im besondren gilt dies für Gemische zweier Stoffe. Die Lorentz-Lorenzsche Formel stellt also nur einen Spezialfall dar, und würde einer anderen Molekülform, z. B. Säulenform, nicht genügen. Nach den Fickerschen Versuchen ergäbe sich z. B. für das Benzol eine abweichende Form, wie sie ja tatsächlich der Chemiker in dem Benzolring darstellt[2]. Bekannt ist, daß der ältere Gladstone-Dalesche Refraktionsausdruck $\frac{n-1}{d}$ vielfach Gemischen (Lösungen) besser gerecht wird als die n^2-Formel; auch diese Erscheinung läßt sich nach den Berechnungen von Wiener dadurch erklären, daß die erstere Konstante mehr auf von der Kugelform abweichende Moleküle Bezug nimmt.

Um das sehr verschiedene optische Verhalten der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln zu erklären, einmal also Übereinstimmung mit der Untersuchung in homogenem Zustand, das andere Mal gänzlich abweichende Daten, dazu werden diese Betrachtungen nicht ausreichen. Die Sachlage ist vielleicht durch eine jüngst erschienene Arbeit von A. Schulze[3] geklärt, jedenfalls stark beleuchtet, welche als Grund einen solchen chemischer Natur hinstellt. Unter Benützung des Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen wird an einer Anzahl von Gemischen, z. B. Äthyläther-Chloroform, gezeigt, daß die ge-

1) Ber. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften, math.-physikal. Kl. 62, 256, 1910; vgl. auch E. Ficker, Diss., Leipzig 1909.

2) Möglicherweise beruht darauf die Sonderstellung des Benzols, bei dem die nach der Kekuléschen Formel berechneten Zahlen sich nicht völlig mit der gefundenen Refraktion decken.

3) A. Schulze, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische. Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 77, 1912.

fundenen Refraktionszahlen nicht mit den berechneten übereinstimmen; es läßt sich nachweisen, daß Äther und Chloroform zu einem gewissen Bestandteil eine Verbindung eingehen, und demgemäß nicht zwei Komponenten, sondern drei: Äthyläther, Chloroform, Äthylätherchloroform zu berücksichtigen sind. Nun hatte Dolezalek[1]) durch Dampfdruckmessungen deren Verbindungskonstante für eine bestimmte Temperatur berechnen können. Unter Einsetzung dieses Wertes und Berücksichtigung der drei Komponenten in den Refraktionsausdruck erhielt Schulze eine sehr angenäherte Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Wird diese dritte Komponente nicht berücksichtigt, so bleiben allgemein die berechneten Werte hinter den gefundenen Zahlen zurück, sofern eine Verbindung der Komponenten zu irgendwelchem Anteil stattgefunden hat; ein Blick auf die S. 350 gegebene Zusammenstellung der Refraktionswerte des Azobenzols zeigt ein dementsprechendes Ansteigen für manche Lösungsmittel vor allem Zyklohexan und Eisessig:

MR_{Li}	62,20	36,92	64,20
	homogen	gelöst in Zyklohexan	gelöst in Eisessig.

Sind hiernach derart inerte Stoffe wie Äther und Chloroform imstande, eine Verbindung einzugehen (lose, chemisch nicht nachweisbare Anlagerung), so werden wir diese Eigenschaft bei komplizierten Molekülen, vor allem solchen mit doppelten Bindungen stets als möglich zu erwarten haben.

Die Schulzesche Arbeit beschäftigt sich ferner mit Gemischen, bei denen Assoziation der Moleküle stattfindet, z. B. bei einem Gemisch Tetrachlorkohlenstoff—Benzol. In diesem Falle fallen die gefundenen Refraktionszahlen etwas zu klein aus, wie dies bereits für assoziierte homogene Substanzen bekannt war, ebenso wie schon lange feststeht, daß Dissoziation einer Lösung die optischen Daten beeinflußt.

Die nächste Aufgabe der Spektrochemie ist, auf Grund von bereits bekannten spektrochemischen Eigentümlichkeiten in das Studium komplizierterer Systeme vorzudringen, um allmählich unsere Gesetzmäßigkeiten über Molekularrefraktion und -dispersion zu erweitern. Womöglich nicht in isolierter Arbeit, sondern in Kontakt mit all unseren anderen derartigen physikalischen Hilfsmethoden: denen der Absorption, der Fluoreszenz der Dielektrizitätskonstante, der magnetischen Rotation, des Diamagnetismus und der Kalorimetrie, um das Ergebnis der

1) Ztschr. phys. Chem. **71**, 191, 1910.

einen Methode durch das der anderen zu prüfen und zu verwerten. In der zusammenhängenden Ausarbeitung und der damit möglichen Anwendung solcher Gesetzmäßigkeiten durch den organischen Chemiker zur Konstitutionsermittlung ist freilich die Molekularrefraktion und -dispersion den anderen Methoden weit vorausgeeilt.

Zusammenstellung der neueren wichtigen Arbeiten auf dem Gebiete der Molekularrefraktion und -dispersion (chronologisch geordnet).

Brühl, Die optischen Wirkungen aneinander stoßender ungesättigter Verbindungen. Ber. chem. Ges. **40**, 878 u. 1153, 1907.

— Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen. Ber. chem. Ges. **41**, 3712, 1908.

Auwers, Zur Terpinenfrage. Ber. chem. Ges. **42**, 2424, 1909.

E. Ficker, Experimentelle Untersuchung über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen. Diss. Leipzig 1909.

Auwers u. Eisenlohr, Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege. Ber. chem. Ges. **43**, 806, 1910.

— Bemerkungen über einige Fälle von Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege. Ber. chem. Ges. **43**, 827, 1910.

— Spektrochemische Untersuchungen. I. Journ. prakt. Chem. (2) **82**, 65, 1910.

Eisenlohr, Die Anwendbarkeit der Molekularrefraktion und -dispersion zur Ermittlung der chemischen Konstitution. Habilit.-Schrift. Greifswald 1910.

Wiener, Zur Theorie der Refraktionskonstanten. Ber. sächs. Ges. d. Wissenschaften, math.-phys. Kl. **62**, 256, 1910.

Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. I. Zeitschr. phys. Chem. **75**, 585, 1910.

Auwers u. Peters, Zur Kenntnis mehrfach ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit semizyklischer Doppelbindung.

— Über mehrfach ungesättigte hydroaromatische Säuren mit einer semizyklischen Doppelbindung und deren Umwandlungsprodukte.

— Über die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthenbindungen in hydroaromatischen Substanzen.

Auwers u. Eisenlohr, Spektrochemische Untersuchungen. II. Journ. prakt. Chem. (2) **84**, 1, 1911.

— III., l. c., S. 37.

Östling, Spektrochemische und thermochemische Studien in der Zyklopropan- und Zyklobutanreihe. Sonderdruck. Greifswald 1911.

Eisenlohr, Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen. Ber. chem. Ges. **44**, 3188, 1911.

Auwers, Über die Spektrochemie der Enole und Enolderivate. Ber. chem. Ges. **44**, 3514, 1911.

— Über spektrochemisches Verhalten und Konstitution des Azetessigesters. Ber. chem. Ges. **44**, 3525, 1911.

— Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen. Ber. chem. Ges. **44**, 3679, 1912.

Duval, Réfractions moléculaires des composés azoïques. Bull. soc. chim. (4) XI, 17 u. 54, 1912.

A. Schulze, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische. Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 77, 1912.

Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. VIII. Zeitschr. phys. Chem. **79**, 1, 1912.

Auwers, Spektrochemische Untersuchungen. Lieb. Ann. **387**, 165, 1912.

— u. Moosbrugger, I. Refraktion und Dispersion von organischen Verbindungen mit mehreren isolierten Doppelbindungen.

— u. Ellinger, II. Über die spektrochemische Unterscheidung hydroaromatischer Verbindungen mit endozyklischer und semizyklischer Doppelbindung.

— III. Über die Konstitution des Kamphens.

Hantzsch, Absorptions- und Refraktionsmethode in bezug auf den Azetessigester. Ber. chem. Ges. **45**, 559, 1912.

Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II. Zeitschr. phys. Chem. **79**, 129, 1912.

Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. IX. Zeitschr. phys. Chem. **79**, 481, 1912.

Auwers, Über die Absorptions- und Refraktionsmethode. Ber. chem. Ges. **45**, 963, 1912.

(Eingegangen 29. März 1912.)

Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen.

Von **V. Kohlschütter.**

Mit 5 Figuren.

Inhaltsübersicht.

Literaturnachweise.

I. Kathodenzerstäubung.

1. W. R. Grove, On the electro-chemical polarity of gases. Phil. Trans. 1852, I.
2. J. P. Gassiot, On the stratifications and dark bands in electrical discharges as observed in Torricellian vacuums. Proc. Roy. Soc. **9**, 146, 1858.
3. Plücker, Beobachtungen über die elektrische Entladung durch gasverdünnte Räume. Pogg. Ann. **103**, 90, **104**, 116, **105**, 70, 1858.
4. Gassiot, On the deposit of metals from the negative terminal of an induction coil during the electrical discharge in vacuo. Rep. of Brit. Assoc. **2**, 38, 1861; Fortschr. der Phys. II, 505, 1862.
5. Wright, Amer. Journ. of Sc. (Silliman) **13**, 49; **14**, 169, 1877.
6. A. Kundt, Wied. Ann. **27**, 59, 1886 und B. Dessau, Über Metallschichten, welche durch Zerstäuben einer Kathode entstehen. Wied. Ann. **29**, 353, 1886.
7. W. Crookes, On electrical evaporation. Proc. Roy. Soc. **50**, 88, 1891.
8. Puluj, Strahlende Elektrodenmaterie. Wien. Ber. **81**, II, 864, 1880.

9. Fr. Wächter, Über die materiellen Teile im elektrischen Funken. Wied. Ann. **17**, 903, 1882.
10. E. Wiedemann, Über elektrische Entladungen in Gasen. Wied. Ann. **20**, 756, 1883.
11. Hittorf, Über die Elektrizitätsleitung der Gase. Wied. Ann. **21**, 126, 1884.
12. Moser, Über die durch Zerstäuben der Kathode erhaltenen Metallschichten. Wied. Ann. **42**, 639, 1891.
13. G. Granquist, Öfver katodens sönderdelning i fört unnade gaser-Öfvers. Svensk. Vetensk. Ak. Förh. **54**, 575, 1897.
14. G. Granquist, Quantitative Bestimmungen über die Zerstäubung der Kathode in verdünnter Luft. Öfvers. Svensk. Vetensk. Ak. Förh. **55**, 709, 1898.
15. L. Holborn und L. Austin, Über Kathodenzerstäubung. Wissensch. Abhandl. d. Phys.-techn. Reichsanstalt, Bd. IV, 101, 1904.
16. S. Valentiner und R. Schmidt, Über eine neue Methode der Darstellung von Neon, Krypton und Xenon. Ann. d. Phys. **18**, 187, 1905.
17. W. Ramsay, bei Cooke, Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium. Proc. Roy. Soc. **77**, 148, 1906; Zeitschr. f. phys. Ch. **55**, 537, 1906.
18. V. Kohlschütter und R. Müller, Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 365, 1906.
19. V. Kohlschütter und Th. Goldschmidt, Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen (3. Mitteilung). Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 221, 1908.
20. Th. Goldschmidt, Über kathodische Metallzerstäubung in verdünnten Gasen. Inaug.-Dissert. Straßburg i. E. 1908.
21. Fr. Fischer und O. Hähnel, Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 366, 1908.
22. V. Kohlschütter, Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (4. Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 417, 1908.
23. Fr. Fischer und O. Hähnel, Über die Zerstäubung von Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 433, 1908.
24. V. Kohlschütter, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Fischer und Hähnel über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 437, 1908.
25. Fr. Fischer und O. Hähnel, Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Eine Antwort an Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 677, 1908.
26. V. Kohlschütter, Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Nachwort zur vorstehenden Arbeit von Fischer und Hähnel). Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 681, 1908.
27. V. Kohlschütter, Über die kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (5. Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 316, 1909.
28. V. Kohlschütter, Über Kathodenzerstäubung. (6. Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 930, 1909.
29. J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen). Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 754, 1908.

30. J. Stark, Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 509, 1909.
31. Fr. Fischer, Über Kathodenzerstäubung. (Einige Worte zur Mitteilung 5 des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 512, 1908.
32. Ch. Maurain, Sur le mécanisme de production et la nature des pulverisations cathodiques. C. r. **141**, 1223, 1905.
33. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. (Barth, 1902) S. 433.
34. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. (Übers. von Marx; Teubner 1906), S. 468.

II. Zerstäubung durch eigentliche Kanalstrahlen.

35. Goldstein, Über die Kanalstrahlengruppe. Verh. d. D. phys. Ges. **1902**, 237.
36. J. J. Thomson, Einige Versuche mit Kanalstrahlen. Proc. Cambridge Philos. Soc. XIII, 212, 1905; Chem. C.-B. I, 891, 1906.
37. Wehnelt, Zur Kenntnis der Kanalstrahlen. Wied. Ann. **67**, 425, 1899.
38. W. Wien, Über Fluoreszenzerregung der Kanalstrahlen an Metalloxyden. Phys. Zeitschr. **8**, 440, 1902.
39. G. C. Schmidt, Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **9**, 703, 1902.
40. J. Tafel, Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. Ann. d. Phys. **11**, 613, 1903.
41. G. C. Schmidt, Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd. (Antwort an Herrn J. Tafel.) Ann. d. Phys. **18**, 622, 1904.
42. J. Tafel, Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd II. Ann. d. Phys. **14**, 206, 1904.
43. V. Kohlschütter, Zur Kenntnis der kathodischen Metallverstäubung in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 869, 1906.
44. H. v. Dechend und W. Hammer, Spezifische chemische Wirkungen von Kanalstrahlen verschiedener Elemente. Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 235, 1911. [Ber. d. Naturf. Ges. zu Freiburg i. B. **18**, 127]; vgl. auch Jahrb. d. Rad. und Elektr. **8**, 83, 1911.
45. V. Kohlschütter, Chemische Wirkungen von Kanalstrahlen. Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 393, 1911.

III. Begleiterscheinungen. Verschiedenes.

46. E. Warburg, Über chemische Reaktionen, welche durch die stille Entladung in gasförmigen Körpern herbeigeführt werden. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 181, 1909.
47. B. Walter, Über die Bildungsweise und das Spektrum des Metalldampfes im elektr. Funken. Ann. d. Phys. **21**, 223, 1906.
48. Wehnelt, Über die Verteilung des Stroms an der Oberfläche von Kathoden in Entladungsröhren. Ann. d. Phys. **7**, 237, 1902.

49. A. Berliner, Über das Zerstäuben glühender Metalle. Wied. Ann. 38, 291, 1888.
50. Willows, On the absorption of gas in a Crookes tube. Phil. Mag. [6], I, 503, 1901.
51. Skinner, Das Faradaysche Gesetz bei der Glimmentladung in Gasen. Phys. Zeitschr. 6, 610, 1905.
52. F. Soddy und T. L. Mackenzie, The electrical discharge in monatomic gases. Proc. Roy. Soc. 80, Ser. A., 92, 1908.
53. E. C. C. Baly, The spectra of Neon, Krypton und Xenon. Proc. Roy. Soc. 72, 84, 1903.
54. W. Crookes, Über das Spektrum des Argons. Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 370, 1895.
55. W. Travers, Some experiments on helium. Proc. Roy. Soc. 60, 449, 1897.
56. Claude, Über leuchtende Neonröhren. C. R. 153, 713, 1911.

Wiederholt gebrauchte Bezeichnungen.

ΔP = Gewichtsverlust durch Zerstäubung.
p = Druck in mm Quecksilber.
V = Kathodenfall in Volt.
i = Stromstärke.
S = Schwellenwert der Zerstäubung in Volt.
t = Temperatur.
A = Atomgewicht.

Die Nummern des vorstehenden Literaturverzeichnisses sind durch eingeklammerte Ziffern bezeichnet.

Einleitung.

Wenn in verdünnten Gasen eine elektrische Entladung in der Form des Glimmstroms zwischen Metallelektroden übergeht, so werden unter bestimmten Bedingungen Teile der Gefäßwand in der Nachbarschaft der Kathode zunächst geschwärzt und allmählich mit einer spiegelnden Schicht überzogen, indem Material der Kathode dahin übergeführt, die Kathode, nach üblicher Ausdrucksweise, „zerstäubt“ wird.

Die Erscheinung ist allen, die mit Entladungsröhren gearbeitet haben, wohlbekannt; über ihre Ursache sei auf Grund der herrschenden Vorstellungen vom Mechanismus der Glimmentladung vorläufig folgendes festgestellt:

Auf die Kathode fliegen als Träger des positiven Stromes geladene Atome mit der großen kinetischen Energie zu, die sie aus der im Kathodenfall frei durchlaufenen Spannungsdifferenz gewonnen haben. Positive Ionen können auch durch Kanäle in der Kathode in den Raum dahinter treten und sich darin auf längere oder kürzere Strecken ausbreiten. Die so zu beobachtenden Strahlen sind identisch mit denen,

die, aus der negativen Glimmschicht kommend, auf die Kathode treffen, und es ist stillschweigendes Übereinkommen, beide als positive Atomstrahlen oder Kanalstrahlen zu bezeichnen, gleichviel ob sie vor oder hinter der Kathode verlaufen, gleichviel auch, ob sie im letzteren Falle unter Umständen eine Neutralisation oder gar Umladung erfahren. Hat man es mit eigentlichen Kanalstrahlen zu tun, so findet, wenn ein Metall in den Weg der Strahlen gebracht wird, ebenfalls eine Zerstäubung statt; das Phänomen ist also unabhängig von der Kathode und ihrer Ladung, und als eine Wirkung der speziellen Strahlenart anzusehen. Man ist daher berechtigt, allgemein von der Zerstäubung durch Kanalstrahlen zu sprechen, auch wenn es sich nur um Kathodenzerstäubung handelt.

Ich folge einer Aufforderung des Herrn Herausgebers, wenn ich hier zusammenstelle, was über die zerstäubende Wirkung von Kanalstrahlen durch eigene und fremde Arbeiten bekannt geworden ist.

I. Historische Übersicht und Untersuchungsmethoden.

Kathodenzerstäubung.

Die erste Angabe über ein Zerstäuben der Kathode in Glimmstromröhren rührt wohl von Grove (1) (1853) her, der von einer Platinelektrode einen Beschlag erhielt und diesen für ein Oxyd oder Peroxyd ansah. Wenig später und unabhängig machte Gassiot (2) die gleiche Beobachtung, doch bestand nach Faradays Urteil der Beschlag aus fein verteiltem metallischen Platin.

Etwas eingehendere Beobachtungen teilte Plücker (3) mit (1858), der bei seinen bekannten Arbeiten über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen fand, daß der Glimmstrom nicht nur bei Verwendung von Platinelektroden „seine Kathode zerstäubt“, sondern daß dies stets eintritt, „aus welchem Metall auch die Elektrode bestehen mag“. Nach ihm ist die Schwärzung der Röhre in der Nähe des „Wärmepols“ „vorzugsweise dem Platin, das sich zugleich mit Spuren anderer in der Röhre vorhandener Stoffe verbindet, zuzuschreiben“. Letztere Ansicht gründet sich offenbar auf die beiden Tatsachen, daß der Metallbeschlag ein „sehr verschiedenes Ansehen je nach der Art des Gases in der Röhre hat“, — eine Beobachtung, die später stets bestätigt wurde, — und daß der Druck während des Stromdurchganges abnimmt. Plücker konstatierte weiter, daß dünne Metalldrähte stärker zerstäuben als dickere; auch über die Farbe einiger Metallspiegel machte er Angaben und wies darauf hin, daß man auf diesem Wege über die

optischen Eigenschaften feinst verteilter Metalle eine Reihe von Versuchen machen könne. Schließlich stellte er fest, daß die von der Kathode losgerissenen Platinpartikel nie die Tendenz zeigen, sich auf die positive Elektrode zuzubewegen, also als Träger der Elektrizität nicht in Betracht kommen.

Wenig später (1861) widmete Gassiot (4), veranlaßt durch die erwähnte frühere Beobachtung, dem Phänomen die erste besondere Abhandlung. Er fing den von Elektroden aus 14 verschiedenen Metallen fortgeführten „Metallstaub“ auf Glasstreifen auf und sah dabei, daß nicht alle Metalle gleich leicht verstäuben, indem Eisen einen unmerklich geringen, Aluminium überhaupt keinen Beschlag gab.

Die Zerstäubung von Kathoden ist dann mehrfach zur Herstellung dünner Metallschichten benutzt worden. So hat Wright (5) (1877), anscheinend ohne Kenntnis der Arbeiten von Plücker, auf diesem Wege spiegelnde Metallflächen zu einem technischen Zweck hergestellt; Kundt und Dessau (6) haben (1886), von seinen Versuchen ausgehend, die Metallschichten optisch untersucht und dabei auch über gewisse Bedingungen der Zerstäubung verschiedener Elektrodensubstanzen Erfahrungen gesammelt, ohne sich mit dem eigentlichen Vorgang näher zu befassen. Die zahlreichen Arbeiten aber, die Eigenschaften durch Zerstäubung erhaltener Metalle behandeln, fallen nicht in das Gebiet dieses Berichts; einige Bemerkungen in ihnen werden gelegentlich zu erwähnen sein; sie gehen kaum über beiläufige Hinweise hinaus und liefern kein neues Material zur Beurteilung der Erscheinung.

Erst Crookes (7) trat an sie mit einem theoretischen Gedanken heran (1891), und suchte zum ersten Male quantitativ die verschiedene Zerstäubbarkeit einer größeren Anzahl von Metallen zu vergleichen.

In dem von ihm benutzten Apparat standen einer Anode jedesmal vier Metalle von gleicher Oberfläche gegenüber; durch einen rotierenden Schleifkontakt machte er sie nacheinander für einen stets gleichbleibenden kurzen Zeitraum zu Kathoden des Gimmstromes, der im luftverdünnten Raum durch einen Induktor unterhalten wurde. Er bezog die Zerstäubbarkeit auf eine willkürlich gewählte Einheit, wobei als experimentelle Grundlage der Vergleichung Gold gleich 100 diente, und erhielt die folgende Reihe, von der er selbst hervorhebt, daß sie nicht mit der Reihenfolge nach irgendeiner anderen bekannten Konstanten, etwa den Atomgewichten, Schmelzpunkten, Dichten, Härten usw. übereinstimmt:

Pd	— 108,8	*Cu*	— 40,24
Au	— 100	*Cd*	— 31,99

Ag	— 82,68	*Ni*	— 10,99
Pb	— 75,04	*Ir*	— 10,49
Sn	— 56,96	*Fe*	— 5,50
Pt	— 44,0	*Al* u. *Mg*	— 0.

Der nächste Fortschritt wurde erreicht, als die Frage nach den näheren physikalischen Bedingungen, unter denen die Zerstäubung erfolgt, gestellt wurde. Dies geschah zuerst (1897/98) von seiten Granquists (13, 14), nachdem vorher von Puluj (8) und Wächter (9) ein paar gelegentliche Beobachtungen über die Abhängigkeit der Zerstäubung von äußeren Umständen angegeben worden waren.

In einer ersten Arbeit berichtet Granquist hauptsächlich über Versuche zur Bestimmung der Bahnen, in denen das Metall von der Kathode fortgeführt wird, und der Ausbreitung der Beschläge auf den Gefäßwänden. Die Versuche wurden in verschieden geformten und mit Einlagen zum Auffangen des Metalls versehbaren Entladungsröhren angestellt unter Verwendung von Drähten aus Platin, Kupfer, Eisen, als Kathoden, Luft und Wasserstoff als Röhrenfüllung, und eines größeren Ruhmkorff als Stromquelle. Es ergab sich, daß Elektrodenmaterial und Gasart keinen Einfluß auf die Bewegungsrichtung und die Ausbreitung der Zerstäubungen haben, wohl aber die Form der Kathode und der Druck im Rohr. Hinsichtlich des Einflusses der Strombedingungen wurde ermittelt, daß sowohl mit der Stromstärke wie mit der Unterbrechungszahl des primären Stromkreises die Schnelligkeit, mit der eine Kathode zerstäubt, zunimmt, und daß sie ebenso mit abnehmendem Druck wächst.

Die genauere Bestimmung der Abhängigkeit der Zerstäubung von den verschiedenen Faktoren war nicht mit dem Induktorium auszuführen, doch konnte Granquist bald unter Benutzung von Gleichstrom einer Hochspannungsbatterie von 2400 Volt den Gewichtsverlust der Kathoden quantitativ in seiner Beziehung zu wechselnden physikalischen Bedingungen ermitteln, worüber er in einer zweiten ausführlichen Arbeit berichtet.

Der Glimmstrom wurde in Luft erzeugt; die Kathoden bestanden aus rechteckigen Blechen von Gold, Platin, Silber und Kupfer, die je zu fünft in eine 20 cm lange, 3,5 mm weite Röhre mit Hilfe von Glasschliffen eingesetzt waren, und zur Wägung leicht herausgenommen werden konnten. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Der Strom ging immer nur durch eine Kathode, deren Potential teils gegen die Anode, teils gegen eine Sonde entweder im nächstgelegenen Teile der Gefäßwand, oder in unmittelbarer Nähe der Kathode gemessen wurde.

Granquists Beobachtungen beziehen sich 1. auf die Einwirkung von Stromstärke und Druck auf den Gewichtsverlust der Kathode, 2. auf die Beziehung zwischen Gewichtsverlust und Energieverbrauch an der Kathode, 3. auf den Einfluß der Temperatur der Kathode auf die Zerstäubung. Auf die Einzelheiten der Versuche und deren Resultate wird in den unten folgenden speziellen Abschnitten ausführlich zurückzukommen sein.

Die Untersuchungen von Granquist wurden sehr erweitert durch eine Arbeit von Holborn und Austin [1903] (15), die unter Verwendung einer Influenzmaschine bei gleicher Stromstärke den Einfluß wechselnden Kathodenfalls auf die Zerstäubung einer ganzen Reihe von Metallen bestimmten und ein Gesetz der Verstäubbarkeit verschiedener Metalle aufzustellen suchten. Die Kathoden bestanden aus kreisförmigen Blechen von 1 cm Durchmesser, deren je 4 in Ansatzstücken

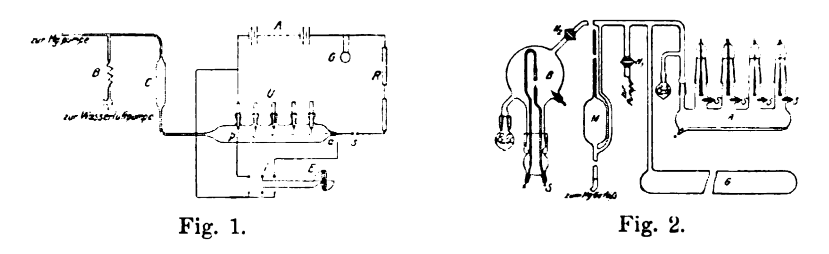


Fig. 1. Fig. 2.

eines 4,5 cm weiten Glasrohres „A" (vgl. Fig. 2) untergebracht waren; einige Millimeter unterhalb jeder Kathode befand sich eine Sonde; der Spannungsunterschied zwischen beiden wurde mit Braunschen Elektrometern gemessen und während eines Versuches durch Regulierung des Luftdruckes möglichst konstant gehalten. Im Verlauf der Untersuchung wurde noch ein kugelförmiges Rohr „B" von 12 cm Durchmesser, in dessen Mitte sich die Kathode befand, verwendet.

Auf die Ergebnisse auch dieser Untersuchung wird bei einzelnen Punkten näher einzugehen sein.

Eine zufällige Beobachtung wurde (1906) für den Verfasser der Anlaß, sich in der Folgezeit eingehender mit der Erscheinung zu beschäftigen.

Bis dahin war kaum darauf geachtet worden, ob die chemische Natur des Gases, in dem die Verstäubung stattfindet, auf den Vorgang selbst einen Einfluß hat. Im allgemeinen hatte man die Art des Gasrestes für gleichgültig gehalten, wofern es sich nicht um die Herstellung reiner Metallspiegel handelte. In diesem Falle suchte man die Bildung

von Verbindungen des Metalles mit dem Gas durch Anwendung von Wasserstoff zu verhindern; sonst wurde meist mit verdünnter Luft gearbeitet.

Ich beobachtete nun, daß *Al*-Kathoden in Argon ziemlich stark verstäubten, obwohl Elektroden aus diesem Metall praktisch als unverstäubbar gelten und eben darum mit Vorliebe in Plücker-Röhren verwendet werden. Fast gleichzeitig wurden ähnliche Beobachtungen von Valentiner und Schmidt (16) einerseits, Ramsay (17) anderseits mitgeteilt, und in früheren Arbeiten über edle Gase fanden sich nachträglich ebenfalls Bemerkungen hierüber.

Auch sonst zeigte sich die Kathodenzerstäubung in auffallender Weise von der Natur des Gases beeinflußt, und da ihre Abhängigkeit vom Metall schon früher erwiesen war, gewann sie das Ansehen eines chemischen Vorgangs. Dies aber erweckte noch ein besonderes Interesse, denn wenn sie sich als solchen charakterisieren ließ, so war damit zugleich die Reaktionsfähigkeit der edlen Gase bewiesen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Untersuchung der Zerstäubung durch positive Strahlen zunächst in Angriff genommen; in ihrem Verlauf aber trat die Aufgabe in den Vordergrund, überhaupt einwandfreies Material über die Kathodenzerstäubung zu gewinnen, wofür das in den früheren Arbeiten vorhandene, teils wegen der Art der verwendeten Ströme, teils wegen der ungenügenden Berücksichtigung des Einflusses stofflicher Faktoren und besonders der Verwendung unreiner Gase nicht gelten konnte.

Eine gemeinschaftlich mit R. Müller (1906) ausgeführte Arbeit sollte zu einer allgemeinen Orientierung über den Einfluß verschiedener Gase auf die Zerstäubung verhelfen (18).

Die Zerstäubung drahtförmiger Kathoden wurde durch Wägung der auf etwa 1 cm weiten Röhrchen aufgefangenen Metallbeschläge, die in ein 1,2 cm weites, 25 cm langes Entladungsrohr eingesetzt werden konnten, bestimmt; während der Verstäubung wurde auch die Änderung des Gasdruckes verfolgt, doch erwiesen sich die Versuche später nur als beschränkt maßgebend, da die Form des Entladungsgefäßes und die Anordnung der Kathoden bestimmte Übelstände mit sich brachten.

Bei einer später (1908) mit Th. Goldschmidt (19, 20) durchgeführten Untersuchung wurden diese Mängel beseitigt und in einer zuverlässigen Apparatur unter Verwendung reiner Materialien zahlreiche Beobachtungen über den Einfluß stofflicher Faktoren auf die Zerstäubung bei vergleichbaren Bedingungen angestellt. Das Entladungsrohr unterschied sich, sowohl in der Größe des Gefäßes wie in

der Form und Anordnung der Kathoden, von dem früher benutzten. Es war 20 cm lang und hatte einen Durchmesser von 35 mm. Die Kathoden bestanden aus kreisrunden Blechen von 1 cm Durchmesser, die senkrecht zur Längsachse des Rohres angebracht waren. Hierdurch sollte vermieden werden, daß Kathodenstrahlen unmittelbar auf nahe Gefäßwände trafen, was besonders bei den früheren Versuchen eine Gasabgabe veranlaßt zu haben schien. Ein Bild der Apparatur ist in Fig. 3 gegeben.

Quantitativ genaue Resultate zu erzielen verhinderte der Mangel einer geeigneten Stromquelle; die Versuche wurden mit dem Strom eines Induktoriums mit Turbinenunterbrecher ausgeführt, wodurch die

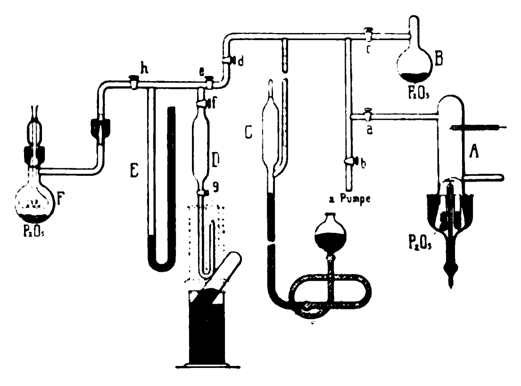


Fig. 3.

Herstellung von Beziehungen zu den elektrischen Bedingungen unmöglich gemacht war.

Trotzdem können die Versuche Goldschmidts namentlich für viele Details herangezogen werden, wo sie nicht durch andere, unter definierten Strombedingungen ausgeführte ersetzt sind.

Spätere Versuche nämlich, die teilweise dadurch veranlaßt waren, daß Fr. Fischer andere Resultate erhalten hatte (21, 23), haben immer nur eine Bestätigung dessen gebracht, was schon aus jenen Versuchen gefolgert worden war (22, 24).

Die erste Untersuchung, die im Hinblick sowohl auf die physikalischen, wie auf die chemischen Bedingungen als einwandfrei angesehen werden kann, wurde 1909 von mir ausgeführt (27) und betraf die Zerstäubungsreihe der Metalle und den Einfluß des Gases auf die Zerstäubbarkeit, wobei die Metalle: Gold, Silber, Platin, Palladium,

Nickel, Kupfer und die Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Argon herangezogen wurden.

Als Entladungsgefäß wurde eine 12 cm im Durchmesser messende Kugel benützt, in deren Zentrum die drahtförmige Kathode (10 mm lang, 0,7 mm dick) eingesetzt war; als Stromquelle diente eine große Influenzmaschine, die einen konstanten Strom lieferte. Die Kathodenspannung wurde durch eine Sonde in der negativen Glimmschicht mit Braunschen Elektrometern gemessen. Später wurden unter analogen Bedingungen auch noch Versuche mit Sauerstoff ausgeführt (28). In der Mitteilung hierüber wurde zugleich eine Kritik richtig gestellt, die meine Darstellung der Versuchsergebnisse seitens J. Stark (30) und Fr. Fischer (31) erfahren hatte.

Zerstäubung durch eigentliche Kanalstrahlen.

Beobachtungen über die zerstäubende Wirkung von Strahlen im Raum hinter der Kathode sind nicht so zahlreich, wie die über Zerstäubung der Kathode selbst.

Wie jedoch in dem speziellen Abschnitt begründet wird, fällt darunter das meiste, was als „chemische Wirkung" von Kanalstrahlen beschrieben ist.

Es sind daher hier die Beobachtungen in Betracht zu ziehen, die G. C. Schmidt (39) bei der Einwirkung von Sauerstoff und Wasserstoffkanalstrahlen auf verschiedene feste Verbindungen und elementare Stoffe angestellt hat, und Arbeiten von W. Wien (38) und J. Tafel (40) sind im gleichen Zusammenhang zu nennen. Direkte Zerstäubung durch Kanalstrahlen stellte schon ihr Entdecker Goldstein (35) fest, als er die Röhrenwandung vergoldete und fand, daß der Metallüberzug an den von Kanalstrahlen getroffenen Stellen verschwand. Auch J. J. Thomson (36) beobachtete gelegentlich, daß eine Metallplatte, die lange Zeit unter der Einwirkung von Kanalstrahlen gestanden hatte, angegriffen war.

Eigentliche Versuche über Metallzerstäubung durch Kanalstrahlen verschiedener Gase stellte ich 1906 an (43), und neuerdings berichtete ich, veranlaßt durch das Erscheinen einer Mitteilung von v. Dechend und Hammer (44), über eine Reihe von Beobachtungen, die ich über die Einwirkung von Kanalstrahlen auf die verschiedensten festen Stoffe innerhalb eines längeren Zeitraumes angestellt hatte (45).

Die historische Entwicklung der Ansichten von der Natur der betrachteten Vorgänge wird in Kapitel III in Verbindung mit diesen selbst behandelt.

II. Die experimentellen Tatsachen der Zerstäubung durch Kanalstrahlen.

A. Allgemeine physikalische Bedingungen der Kathodenzerstäubung.

1. Abhängigkeit der Kathodenzerstäubung von der Entladungsart.

Tauchen zwei auf ein bestimmtes Potential gebrachte Elektroden in ein Gas, so erfolgt der Spannungsausgleich zwischen ihnen je nach den Umständen in verschiedenen Arten und Formen selbständiger Strömung, die ineinander übergehen, oder durch dynamisch labile Übergangszustände miteinander verbunden sein können; er vollzieht sich als zeitlich schnell veränderliche Funkenentladung, als Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom oder, — wenn wir nach Warburg (46) die Größenordnung des „Leitwertes", d. h. des Verhältnisses $\frac{\text{Strom}}{\text{Spannung}}$ zur Charakterisierung der Strömung durch eine gegebene Gasstrecke benutzen —, in Entladungen „erster, zweiter, dritter Ordnung".

Von den verschiedenen Entladungsformen zeigen nur der Glimmstrom und negative Spitzenstrom die Kathodenzerstäubung als eine ausgeprägte Erscheinung, während sie bei der Funkenentladung höchstens als Andeutung auftritt. Erstere beiden können im Hinblick auf die Verhältnisse an der Kathode als identisch betrachtet werden. Die Glimmentladung — hauptsächlich gekennzeichnet durch das „negative Glimmlicht", welches die sich gegenseitig bedingenden Ionisierungspartien an der Kathode mit ihrem mehreren hundert Volt betragenden Spannungsabfall umfaßt, den Faradayschen Dunkelraum und die positive Lichtsäule — kann kontinuierlich, z. B. durch Annäherung der Elektroden, in einen Spitzenstrom übergeführt werden, ohne daß die Verhältnisse an der Kathode sich wesentlich ändern. Wird anderseits die Stromstärke so weit gesteigert, daß die Kathode Dämpfe aussendet, so geht der Glimmstrom schließlich in den Bogenstrom über. Dabei werden jedoch die Verhältnisse an der Kathode so von Grund aus anders, indem an die Stelle des großen Kathodenfalls der Strömung 1. und 2. Ordnung der viel kleinere Spannungsabfall des Lichtbogens tritt, daß diese Kathodenverdampfung nicht mit dem hier behandelten Phänomen verglichen werden kann. Bei der Funkenentladnng zeigt sich die Zerstäubung von Kathodenmetall im Spektrum des Funkens. Nun ist zwar der Funken im ersten Augenblick eine Spitzenentladung, die alle Ordnungen der Entladung bis zum Lichtbogen durchlaufen kann, so daß die beobachtete Fortführung von Elektrodenmaterial auch

für Kathodenverdampfung, wie sie im Lichtbogen auftritt, gehalten werden könnte, doch hat B. Walter (47) auf Grund von Beobachtungen über die Bildungsweise und das Spektrum des Metalldampfes im elektrischen Funken die Beziehung der Erscheinung zur Zerstäubung der Glimmstromkathode wahrscheinlich gemacht.

Aber auch beim Glimm- und Spitzenstrom ist die Abschleuderung von Kathodenmaterial zum mindesten äußerst minimal, solange die Entladung nur von einem kleinen Teil der Elektrode ausgeht; sie kann selbst sehr gering bleiben, wenn bereits die ganze Kathode mit dem Glimmlicht bedeckt ist, und läßt sich in solchen Fällen in längeren Zeiträumen wohl als Anflug auf festen Teilen des Entladungsgefäßes in nächster Nachbarschaft der Kathode beobachten, aber die Steigerung zu einem deutlichen Effekt ist von weiteren Bedingungen abhängig, unter denen die Unterschreitung einer gewissen Druckgrenze die experimentell augenfälligste ist.

2. Abhängigkeit vom Gasdruck.

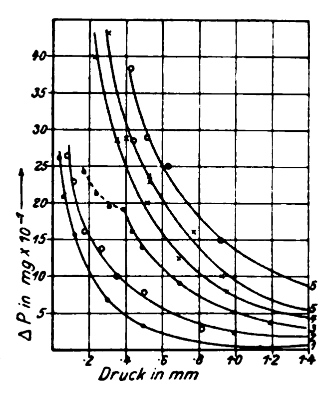
Die erste Angabe von einem Einfluß des Druckes auf die Zerstäubung rührt von Puluj (8) her, der behauptete, daß nur bei Drucken zwischen 1,46 und 0,005 mm ein Metallbeschlag auf den Rohrwandungen zu erhalten sei, während Wächter (9) beobachtete, daß der Druck, bei dem ein Anflug auftritt, unter sonst gleichen Umständen um so höher sein konnte, je näher die Wandung der Kathode stand, und bei einem Abstand von nur 0,9 mm zwischen beiden ein Beschlag bereits bei 30 mm Druck entstand.

Eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit vom Gasdruck durch Granquist (14) leidet an dem prinzipiellen Mangel, daß die Versuche in verdünnter Luft angestellt wurden. Der Druck nahm — offenbar infolge der Absorption von Sauerstoff — während des Versuchs sehr stark ab und mußte durch Nachfüllen von Luft aufrecht erhalten werden, so daß das Gemenge dauernd seine Zusammensetzung änderte und die Verhältnisse überhaupt nicht sehr gleichmäßig gewesen sein können. Der Wert der Versuche wird auch dadurch beeinträchtigt, daß mehrere Faktoren gleichzeitig variierten. So mußten z. B. bei verschiedener Stromstärke beobachtete Gewichtsverluste auf eine Normalstromstärke umgerechnet werden, wobei vorausgesetzt wurde, daß der Gewichtsverlust dem Quadrat der Stromstärke proportional sei. Dies trifft nicht zu, und außerdem ändert sich mit der Stromstärke der Kathodenfall, dessen Einfluß keine Berücksichtigung gefunden hat.

Trotz alledem geben Granquists Kurven, die in J. J. Thomsons

Buche reproduziert sind (34), ein Bild von dem allgemeinen Charakter der Abhängigkeit vom Druck. Es sind gleichseitige Hyperbeln, deren einer Zweig in das Gebiet höheren Druckes als Gerade auszulaufen scheint. Auch die Daten von Holborn und Austin (15) lassen sich, wo die Versuche sich über ein größeres Druckgebiet erstrecken, durch Kurven der gleichen Art wiedergeben, und die Beobachtungen des Verfassers an reinen Gasen geben genau das gleiche Resultat.

Allerdings wird man einen vollkommen glatten und einheitlichen Verlauf der $\Delta P/p$-Kurven nicht erwarten dürfen. Wie sich bei anderer Gelegenheit zeigen wird, spielt der Druck für die Größe der Zerstäubung unmittelbar eine ziemlich untergeordnete Rolle. Wohl aber ändert sich bekanntlich mit dem Druck nach einer Gleichung, die einer gleich-



1. Platin in Luft. Kath.: Scheibe 1 cm. $i=0{,}6\,.\,10^{-3}$ (Holborn u. Austin).
2. Platin in Stickstoff. Kath.: Draht 0,7/12,5 mm. $b=0{,}7\,.\,10^{-4}$ (Kohlschütter).
3. „ „ „ . „ : „ 0,7/10 mm. „ „
4. Gold „ „ . „ : „ „ „ „
5. Silber „ „ . „ : „ „ „ „
6. Platin in Argon. „ : „ „ „ „

Fig. 4.

seitigen Hyperbel entspricht, der Kathodenfall des Glimmstroms. Dieser aber ist gegen mancherlei kleine Einwirkungen sehr empfindlich, während wir in ihm anderseits einen derjenigen Faktoren zu sehen haben, die auf die Zerstäubung den weitaus größten Einfluß ausüben. Tatsächlich gleichen die Kurven, welche die Abhängigkeit der Zerstäubung vom Druck darstellen, dem Typus nach völlig jenen, die die zusammengehörigen Werte von V und p verbinden.

Wenn somit auch der Einfluß des Drucks auf die Zerstäubung in

der Hauptsache nur ein sekundärer ist, so sind doch wegen der Bedeutung für die experimentelle Praxis, in der der Druck die am leichtesten und häufigst variierte Bedingung der Glimmentladung ist, in Fig. 4 eine Anzahl $\Delta P/p$-Kurven, die unter verschiedenen Bedingungen gewonnen wurden, zusammengestellt.

(Die Bedeutung des gestrichelten Teiles der Kurve 3 wird weiter unten in anderem Zusammenhang besprochen.)

3. Zerstäubung und Kathodenfall.

Über die Abhängigkeit der Zerstäubung vom Potentialabfall zwischen der Kathode und der unmittelbar vor ihr liegenden Gasschicht liegen drei spezielle Untersuchungen vor, deren Versuchsbedingungen und Resultate zunächst zusammengestellt seien.

1. Von Granquist (14) wurden Versuche für Platin in Luft ausgeführt, bei denen als Kathode ein Blech von $12 \times 4{,}8 \times 0{,}06$ mm diente. Die Stromstärke betrug 2,46 M.-A., der Druck variierte von 0,176 — 0,92 mm. Die Spannung wurde mit einer der Kathode auf 0,2 mm genäherten Sonde mit dem Quadrantelektrometer gemessen, die Zerstäubung als Gewichtsverlust graphisch mit Hilfe der $\Delta P/p$-Kurve für die verschiedenen Drucke ermittelt; sie ist in der folgenden Tabelle mit π bezeichnet:

Tabelle 1.

p	V	π	$\frac{\pi}{V}$
0,776	1,000	12,0	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$
0,23	850	8,8	1,04
0,27	625	7,7	1,23
0,43	450	5,1	1,13
0,60	300	3,6	1,20
0,90	175	2,1	1,20

Nach dieser Tabelle herrscht für $V = 175$ bis 1000 volle Proportionalität der Zerstäubung zum Kathodenfall, und nach rückwärts extrapoliert würde die Zerstäubung bei $V = 0$ aufhören.

2. Holborn und Austin (15) bestimmten für eine größere Zahl von Metallen, nämlich *Pt*, *Ag*, *Ir*, *Cu*, *Ni*, *Pd*, *Cu*, *Pb*, *Ru*, *Au*, die Beziehung zwischen Zerstäubung und Kathodenfall ebenfalls in Luft.

Die Kathoden waren Scheiben von 1 cm Durchmesser, die Stromstärke betrug 0,6 M.-A., die Spannung wurde mit Sonden durch Braunsche Elektrometer gemessen, und der Gewichtsverlust direkt

durch Wägung der Kathode nach 30′ ermittelt, was gegenüber der von Granquist benützten Intrapolationsmethode unbedingt als zuverlässigeres Verfahren gelten muß. Die Versuche sind meist bei relativ geringen Drucken und Druckdifferenzen durchgeführt, dafür ist aber ein größeres Gebiet der Spannung untersucht, indem der Verlauf von der Grenze des normalen Kathodenfalls mit etwa 350 Volt bis etwa 2500 Volt verfolgt wurde.

Das Ergebnis der Versuche war, daß für die meisten Metalle von einem gewissen Werte der Spannung an ziemlich scharfe Proportionalität zum Kathodenfall besteht: die Gewichtsverluste als Funktion der Spannung aufgetragen liegen auf geraden Linien. Als Beispiel kann die Versuchsreihe in Tab. 2 gelten, wo über ein relativ großes Gebiet von Spannung bezw. Druck beobachtet wurde.

Tabelle 2.

Platin (Luft); $\Delta P = y = 0{,}153\ (V - 495)$.

p (mm *Hg*)	V (Volt)	y (mg · 10^{-2})	
		beob.	beob. — ber.
1,25	360	1	—
1,10	400	3	—
0,48	600	31	—
0,29	960	70	— 1
—	1200	104	— 4
—	1200	122	+ 14
0,11	1540	156	— 4
0,05	1850	211	+ 4
—	2210	252	— 10
0,03	2220	267	+ 3
—	2360	280	— 5

Abweichungen von dieser Beziehung ergaben sich eigentlich nur in einem Falle, bei Gold im Rohr „*A*“, wo die $\Delta P/V$-Kurve keiner geraden Linie, sondern annähernd einer Parabel entspricht, indem mit steigender Spannung eine relative Verminderung der Zerstäubung eintritt; im Rohr „*B*“ verhielt sich auch Gold wie die anderen Metalle. Das durch direkte Beobachtung Gefundene ließ sich dadurch noch wesentlich erweitern, daß Beobachtungen, die Granquist bei anderen Bedingungen gemacht hatte, das gleiche Resultat ergaben, wenn sie unter der Annahme umgerechnet wurden, daß für die Zerstäubung auch zur Stromstärke direkte Proportionalität besteht.

3. Kohlschütter (27) führte Versuche über dieselbe Abhängigkeit in einheitlichen und möglichst reinen Gasen aus. Als Kathoden dienten Drähte von 0,7 mm Dicke und 10 mm Länge. Der Druck variierte von 0,1 bis 1,5 mm, der Kathodenfall von etwa 500 bis 1500 Volt; die Stromstärke betrug 0,7 M.-A.

Zur Beurteilung der Beziehung können die Beobachtungen in Stickstoff und Argon herangezogen werden.

Aus ihnen ergibt sich, daß von dem Punkte an, wo die Zerstäubung mit abnehmendem Druck deutlich zuzunehmen beginnt, die Gewichtsverluste der Kathoden als Funktion der Spannung aufgetragen, sehr scharf auf gerade Linien fallen. Als charakteristisch können die beiden folgenden Versuchsreihen betrachtet werden.

Tabelle 3.

Silber. — Stickstoff.

p (mm Hg)	V (Volt)	ΔP (mg $\times 10^{-1}$)	$k = \frac{\Delta P}{V - 570}$
0,92	810	10,0	0,0416
77	970	16,0	0400
53	1170	24,0	0400
53	1180	23,0	0377
40	1320	29,0	0387
30	1650	43,0	0396
		Mittel	0,0396.

Tabelle 4.

Platin. — Argon.

p (mm Hg)	V (Volt)	P (mg $\times 10^{-1}$)	$k = \frac{\Delta P}{V - 420}$
0,92	800	15,0	0,0394
63	1090	25,0	0373
44	1175	28,5	0377
52	1190	29,0	0376
44	1370	36,0	0379
53	1410	38,5	0389
		Mittel	0,0382.

Aus diesen drei unabhängigen Beobachtungsreihen, die mit teil weise recht verschiedener Stromstärke und Stromdichte, sowie bei beträchtlich verschiedenen Drucken angestellt sind, geht unzweideutig hervor, daß wenigstens für ein bestimmtes Gebiet des anomalen

Kathodenfalls ziemlich scharfe Proportionalität zwischen Zerstäubung und Spannungsabfall an der Kathode herrscht. Daraus aber, daß die Einzelwerte sich sehr genau den Geraden, die die Beziehung zwischen ΔP und V zum Ausdruck bringen, anlegen, während dieselben Werte, als Funktion des Drucks, aufgetragen, bei direkter Verbindung häufig nicht so glatte Kurven geben und gelegentlich sogar für einen Zerstäubungswert mehrere Drucke nach den Beobachtungen zur Verfügung stehen, kann gefolgert werden, daß nicht der Druck unmittelbar, sondern die Spannung den maßgebenden Einfluß hat.

Ob eine Abhängigkeit vom Druck über die Beziehung zwischen Druck und Spannung hinaus besteht, ist schwieriger festzustellen, da bei sonst gleichen Verhältnissen die Änderung des einen Faktors ohne die gleichzeitige Änderung des andern nicht möglich ist. Man kann jedoch, wie unten gezeigt wird, die Unabhängigkeit der Zerstäubung von der Stromdichte benutzen, um zu zeigen, daß der Einfluß des Druckes gering ist, gegenüber dem der Spannung.

Schwellenwert der Zerstäubung.

Die Gesetzmäßigkeit, daß der Gewichtsverlust dem Kathodenfall proportional ist, gilt, wie ebenfalls in allen 3 Versuchsreihen zutage tritt, erst von einem gewissen Werte der Spannung an. Die Gerade im $\Delta P/V$-Diagramm schneidet, nach rückwärts verlängert, die V-Achse in einem bestimmten Punkte, der als Zerstäubungsschwelle angesehen werden kann.

Dieser Schwellenwert läßt sich definieren als die Spannung, bei der die Zerstäubung zwar nicht überhaupt erst einsetzt, aber doch erst meßbar zu werden beginnt.

Tatsächlich findet auch beim normalen Kathodenfall schon Zerstäubung statt; sie läßt sich als Anflug auf Wandungen in der Nähe der Kathode beobachten, aber kaum in angemessenen Zeiten als Gewichtsverlust verfolgen.

Zahlenmäßig läßt sich demnach die Spannungsschwelle der Zerstäubung auf doppelte Weise ermitteln: 1. rein experimentell durch Bestimmung des Gewichtsverlustes bei allmählich steigender Spannung; 2. durch graphische Extrapolation, indem die Gerade, welche die bei höheren Spannungen gefundenen Gewichtsverluste verbindet, bis zum Schnittpunkte mit der V-Achse verlängert wird.

Von beiden Verfahren ist das zweite das bequemere und wohl auch sicherere; seine Anwendbarkeit ist durch besondere Versuche nach der ersten Methode erwiesen worden.

Der Zahlenwert der Zerstäubungsschwelle variiert mit den Umständen, der Natur und dem Reinheitsgrade des Gases und des Metalles, der Gefäßform usw.; er scheint jedoch bei sonst gleichen Umständen von der Stromstärke und Stromdichte unabhängig zu sein. Für verschiedene Metalle fällt er anscheinend mit steigender Elektrodengröße leichter zusammen.

Ob man in ihm eine besondere Stoffkonstante zu sehen hat, ist vorläufig schwer zu sagen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß er meist nicht unbeträchtlich größer gefunden wurde, als der normale Kathodenfall, denn die unter verschiedenen Umständen beobachteten Schwellenwerte liegen zwischen 400 und 600 Volt.

Grenzwert der Zerstäubung.

Man kann nach dem Vorhergehenden als sicher hinstellen, daß die Zerstäubung, gemessen am Gewichtsverlust der Kathode, von einem Schwellenwert an regelmäßig mit der Spannung ansteigt. Bezeichnet man daher die Spannungsschwelle mit S, so gilt $\varDelta P = k\,(V - S)$, worin k eine von den sonstigen Versuchsbedingungen abhängige Konstante bedeutet. Diese Beziehung kann unter Umständen bis zu relativ großen Werten von $\varDelta P$ gültig bleiben; jedoch umfaßt sie ein auch nach oben begrenztes Spannungsgebiet.

Oberhalb einer gewissen Spannung werden die Gewichtsverluste zunächst kleiner, als der Gleichung entspricht, und man kann auf den Gedanken kommen, daß die Gerade für $\varDelta P / V$ nur der aufsteigende Ast einer Parabel ist, wofür tatsächlich einige Beobachtungsreihen zu sprechen scheinen. Im ganzen jedoch macht es eher den Eindruck, als ob die Zerstäubung einen Grenzwert erreicht, von dem sie bei weiterer Steigerung der Spannung und Abnahme des Drucks wieder herabsinkt. Sie wird in diesem Teile zugleich unregelmäßig, indem für dieselben Bedingungen nicht mehr die gleichen Gewichtsverluste beobachtet werden, was bei kleineren Spannungen fast immer zutrifft. Dadurch aber wird eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit von der Spannung in diesem Gebiete sehr erschwert und wohl auch zwecklos.

Die Grenze, bis zu der die Zerstäubung regelmäßig mit wachsendem Kathodenfall ansteigt, erweist sich vor allen Dingen stark abhängig von der Natur des Gases. Sie ist in Wasserstoff sehr schnell erreicht, und dieser Umstand bewirkt, daß hier die Zerstäubung überhaupt keine regelmäßige Erscheinung zu sein scheint; in Stickstoff und Sauerstoff liegt sie wesentlich höher als in Wasserstoff, in Argon wieder viel höher als in den erstgenannten Gasen.

4. Einfluß der Stromstärke.

Der Gewichtsverlust der Kathode wächst mit zunehmender Stromstärke. Diese von vornherein zu erwartende Tatsache läßt sich bereits bei Versuchen mit Induktionsstrom beobachten, wo es nur einer Erhöhung der Stärke des Primärstromes bedarf, um eine beträchtliche Steigerung der Zerstäubung zu erzielen, doch sind die gegenseitigen Verknüpfungen der Stromvariabeln hier zu kompliziert, als daß ein Bild zu erhalten wäre.

Das Gesetz der Abhängigkeit von der Stromstärke suchte zuerst Granquist (14) unter Benützung von Platin- und Goldkathoden zu ermitteln. Er zog aus seinen Versuchen den Schluß, „daß der Gewichtsverlust nahezu dem Quadrat der Stromstärke proportional ist", doch kann sein Zahlenmaterial nicht als überzeugend anerkannt werden. Als Beleg hierfür sei eine Beobachtungsreihe angeführt, der die andern völlig entsprechen.

Tabelle 5.

Platinkathode; 30 Min.; $p = 0{,}54$ mm.

($12 \times 4{,}8 \times 0{,}06$ mm.) 1 Skalen-Teil = 0,123 M.-A.

i (Sk.-Teil)	V	$\varDelta P$	$\frac{\varDelta P}{i^2}$
10	485	0,4	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
15	645	1,25	5,6
20	835	2,0	5,0
25	920	4,0	6,4
30	945	5,6	6,2

Bekanntlich wächst nach dem Starkschen Kathodenfallgesetz der abnormale Kathodenfall bei konstantem Druck mit zunehmender Stromstärke, und in der Tat zeigen die Daten der Tabelle eine beträchtliche Zunahme der Spannung (die allerdings als Potentialdifferenz zwischen Wand und Kathode gemessen ist, aber sicher dem Kathodenfall sehr nahe kommt), parallel der wachsenden Stromstärke. Ein Teil der beobachteten Zunahme des Gewichtsverlustes ist daher auf Rechnung der wachsenden Spannung zu setzen. Die Quotienten $\varDelta P/i^2$ in der letzten Kolonne zeigen zudem, — worauf Granquist selbst aufmerksam macht — mit wachsender Stromstärke eine deutliche Zunahme.

Die Beobachtungen lassen sich jedoch, wie Holborn und Austin gezeigt haben, in anderer Weise zweckmäßig darstellen. Berechnet man nämlich aus Granquists Daten die Zerstäubung für die ver-

schiedenen Werte der Spannung unter der Annahme, daß sie sowohl der Zeit wie der Stromstärke proportional erfolgt, so zeigt sich ein streng linearer Anstieg der Zerstäubung mit der Spannung, so wie er auch direkt gefunden wurde.

Danach erscheint die über den Einfluß der Stromstärke eingeführte Annahme wohl begründet.

Sie wurde von Kohlschüttter noch durch besondere Versuche geprüft; aus ihnen ergibt sich in der Tat, daß die Zerstäubung unter sonst gleichen Bedingungen der Stromstärke proportional ist, wie folgende Zahlen zeigen:

	i	$k = \frac{\Delta P}{V - S}$	$\frac{k}{i}$
Platin (Stickstoff)	0,7 M.-A.	0,0274	0,00039
	0,35 „	0,0142	0,00040
Gold (Stickstoff)	0,7 „	0,0390	0,00056
	0,35 „	0,0200	0,00057

5. Einfluß der Stromdichte.

Bereits Plücker (3) beobachtete, daß dünne Metalldrähte stärker zerstäuben, als dickere und von Granquist wurden besondere Versuche mit verschieden großen Elektroden ausgeführt, aus denen hervorging, daß bei gleichem Druck und gleicher Stromstärke der Gewichtsverlust für Kathoden mit kleineren Dimensionen erheblich größer ist, als für solche mit größerer Fläche.

Man könnte hiernach einen Einfluß der Stromdichte auf die Zerstäubung vermuten in dem Sinne, daß — wie sich Plücker ausdrückt — die stärkere Zerstäubung durch eine „Konzentrierung der elektrischen Strömungen" veranlaßt sei. Nach dem Kathodenfallgesetz wächst jedoch bei gleicher Stromstärke der Kathodenfall mit abnehmender Kathodenfläche, so daß schon allein hierdurch eine Steigerung der Zerstäubung zu erwarten ist, und tatsächlich nimmt bei den Versuchen von Granquist (Tab. 6) mit wachsender Stromdichte die

Tabelle 6.
Platinkathode. — Luft. $i = 2{,}46$ M.-A. $p = 0{,}38$ mm.

Kathodenfläche:	V	ΔP
7,0 × 12 mm	600	1,5 mg
4,8 × 12 „	825	3,0 „
4,8 × 7 „	1075	4,3 „
4,8 × 3,5 „	1300	5,5 „

Zerstäubung in gleichem Maße zu, wie die Spannung. Die Gewichtsverluste liegen, als Funktion der Spannung aufgetragen, trotz verschiedener Kathodenfläche auf einer Geraden, die die V-Achse im Punkte 350 schneidet, so daß die Zerstäubung unter diesen Versuchsbedingungen durch die Gleichung

$$\Delta P = 0{,}0584\ (V - 350)$$

zum Ausdruck zu bringen ist.

In Tabelle 7 ist eine bisher unveröffentlichte Versuchsreihe von Kohlschütter wiedergegeben, in der verschieden lange Drähte als Kathoden zur Verwendung kamen.

Tabelle 7.

Platinkathode (0,7 mm dick); $i = 7 \times 10^{-4}$ A. — Stickstoff.

Länge der Kathode 12,5 mm			Länge der Kathode 25,0 mm			Länge der Kathode 37,5 mm		
p	V	ΔP (mg×10⁻¹)	p	V	ΔP	p	V	ΔP
4,8	280	0	—	—	—	—	—	—
1,65	390	1,5	0,82	450	3	—	—	—
0,90	550	6	0,50	550	8	—	—	—
0,73	600	8	0.35	620	10	—	—	—
0,52	710	12	0,275	700	14	0,167	710	14
0,39	800	15	0,18	800	16	0,12	810	18
0,28	1000	22	—	—	—	0,08	950	22
0,23	1100	23	0,12	1050	23	0,06	1100	25,5
0,135	1500	29	0,08	1250	26,5	—	—	—

Aus diesen Daten ergibt sich unzweideutig, daß bei gleicher Stromstärke und Spannung die Zerstäubung mit wachsender Stromdichte jedenfalls nicht zunimmt. Vielmehr ist mit abnehmender Elektrodengröße bei Konstanz der sonstigen Bedingungen eine geringe Abnahme im Gewichtsverlust der Kathode zu bemerken, die sich vielleicht mit steigender Spannung etwas vergrößert.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man hierin einen Einfluß des Druckes sieht, da bei größeren Kathoden die gleiche Spannung erst bei geringerem Gasdrucke erreicht wird. Dabei zeigt sich zugleich, daß die Abhängigkeit vom Druck innerhalb des Gebietes, wo die Zerstäubung regelmäßig mit den Strombedingungen variiert, recht gering ist. Es war bei diesen Versuchen nicht möglich, die Druckdifferenz weiter zu vergrößern. Bei Anwendung noch kürzerer Drähte begann das Glimmlicht sich bei höheren Spannungen auf den vorderen

Teil des Drahtes zurückzuziehen, an längeren Elektroden trat leicht eine ungleichmäßige Verteilung der Stromstärke durch Zerlegung des Glimmlichts in mehrere Teile ein. Man kann aber immerhin sagen, daß die Zerstäubung unter sonst gleichen Bedingungen von der Kathodengröße unabhängig ist, und hat daher in der Anwendung verschieden großer Elektroden ein experimentelles Mittel, um bei gleichbleibender Spannung den Druck zu variieren.

6. Einfluß der Stromart.

Während nach dem Vorhergehenden die Zerstäubung der Kathode bei Anwendung einer konstanten Stromquelle und sonst gegebenen Verhältnissen innerhalb gewisser Grenzen ein durch die Stromstärke und Spannung vollständig bestimmter Vorgang ist, ist ihre Abhängigkeit von den elektrischen Bedingungen bei der zeitlich schnell veränderlichen Strömung, wie sie etwa durch ein Induktorium erzeugt wird, vorläufig unkontrollierbar.

Es entspricht das der Tatsache, daß einerseits eine solche Strömung sehr verwickelte Erscheinungen in einem Gase hervorruft, anderseits die Stromkurven der intermittierenden Stromquelle selbst durch die Umstände im Sekundärkreis, die Belastung u. a., in unübersehbarer Weise sich ändern. Infolgedessen können weder Abhängigkeiten von einzelnen Stromvariabeln, die bei Verwendung von Induktorien beobachtet werden, als allgemeingültig hingestellt werden, noch lassen sich Beobachtungen verschiedener Autoren miteinander vergleichen.

Es hat jedoch den Anschein, als ob die intermittierende Entladung bei sonst vergleichbaren Bedingungen eine beträchtlich größere Zerstäubung verursacht, als die konstante Strömung. Als lehrreich sei folgender Versuch angeführt, bei dem dieselbe Kathode in demselben Entladungsrohr das eine Mal mit dem Strom eines Induktoriums unter coulometrischer Messung der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, das andere Mal mit Gleichstrom zerstäubt wurde.

Platin (Argon).

Induktorium:

$p = 0{,}94$ mm; Elektrizitätsmenge entspricht 1,079 mg Silber; $\Delta P = 50$ mg $\times 10^{-1}$.

Gleichstrom:

$p = 0{,}94$; $V =$ ca. 300 Volt; Elektrizitätsmenge entspr. 1,408 mg Silber; ΔP nicht meßbar.

$p = 0{,}67$; $V = 420$ Volt; Elektrizitätsmenge entspr. 1,408 mg Silber; $\Delta P = 1{,}0$ mg $\times 10^{-1}$.

$p = 0{,}4$; $V = 700$ Volt; Elektrizitätsmenge entspr. 1,408 mg Silber; $\varDelta P = 12{,}5$ mg $\times 10^{-1}$.

Diese Zahlen scheinen zu beweisen, daß zu dem Einfluß, den die Stromstärke und der Kathodenfall, der ja wesentlich vom Druck bestimmt wird, auf die Zerstäubung haben, noch besondere Wirkungen treten, die vom Charakter der Strömung abhängen.

7. Einfluß der Gefäßform und anderes.

Die im vorhergehenden in ihrer Wirkung auf die Zerstäubung behandelten Strombedingungen werden unter sonst gleichen Umständen in mannigfaltigster Weise mehr oder minder unmittelbar beeinflußt von der Form und den Dimensionen des Entladungsgefäßes, der Form und Stellung der Elektroden und ähnlichen Dingen mehr. So ist bei gleichem Druck der Kathodenfall in engen Röhren höher als in weiten; nahe Wandungen drängen die Grundfläche des negativen Glimmlichts zusammen; gekrümmte Kathoden verursachen eine ungleichmäßige Verteilung der Stromstärke usw.

Hierdurch haben diese Faktoren ihrerseits eine oft sehr auffällig hervortretende Wirkung auf die Größe der Zerstäubung. Ob darüber hinaus eine mehr direkte Abhängigkeit von ihnen besteht, läßt sich kaum mit Bestimmtheit sagen. Eine Andeutung liegt in einigen Versuchen von Holborn und Austin vor. Die Zerstäubung des Goldes nahm in ihrem Rohr „A“, wo die Gefäßwand die Kathode nahe umschloß, nicht proportional der Spannung zu, sondern verhielt sich ziemlich unregelmäßig. In dem 12 cm weiten Rohr B jedoch zeigte es normales Verhalten ebenso wie Silber und Platin; während aber bei letzterem Metall die Zerstäubung dem gleichen Gesetz in beiden Röhren folgte und den gleichen Schwellenwert hatte, war dieser bei Silber und Gold von 495 auf 610 Volt hinaufgetrieben, und es war zugleich ein wesentlich steileres Ansteigen der $\varDelta P / V$-Geraden zu beobachten. Der Verfasser hat mit Drahtkathoden in großen kugelförmigen und engeren (2—3 cm) zylindrischen Entladungsröhren wohl in den Werten der Stromkonstanten, nicht aber in den zugehörigen Gewichtsverlusten der Kathode unter sonst gleichen Verhältnissen einen ausgesprochenen Unterschied feststellen können.

Ein Einfluß der Gefäßform wäre dadurch möglich, daß sich in der Nachbarschaft der Kathode Wandladungen ausbilden, die je nach ihrem Vorzeichen und der eventuellen Ladung der abgeschleuderten Teilchen die Fortführung des Metalls von der Kathode durch Anziehung befördern oder durch Zurückstoßung gegen die Kathode behindern

könnten. Die Richtung der Kraftlinien und die Stärke eines so entstehenden Feldes ist natürlich abhängig von der Gefäßform und den Elektrodendimensionen.

Granquist hat einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Zerstäubung der Kathode von der Stärke des elektrostatischen Feldes zwischen der Kathode und den nächstgelegenen Wänden des Entladungsrohres abhängig sei, indem er die Spannung gegen eine in die Glaswand eingelassene Sonde bestimmte.

Seine oben (Tab. 6) schon in anderem Zusammenhang benutzten Zahlen scheinen auf den ersten Blick einen Einfluß des Feldes auf die Größe der Zerstäubung zu beweisen, doch entspricht die gemessene Potentialdifferenz wohl im wesentlichen dem Kathodenfall und die Unterschiede werden daher auf die verschiedene Größe des letzteren zurückzuführen sein. Andere Versuchsdaten, an denen Granquist die Frage erörtert, sind zu wenig definiert, um allgemeinere Schlüsse zuzulassen und sonstige systematische Untersuchungen über das Verhalten des zerstäubten Metalls im elektrischen Feld fehlen vollständig. Sie wären von Bedeutung für die Beurteilung der Frage, ob und in welchem Umfange das fortgeführte Metall etwa zur Kathode zurückkehren oder an seiner Rückkehr behindert werden kann. Gegenwärtig liegt hierfür keinerlei Anhaltspunkt vor. Die Kathoden werden vollständig gleichmäßig angegriffen und die mikroskopische Betrachtung zeigt niemals Andeutungen davon, daß zerstäubtes Metall sich wieder auf ihr niedergeschlagen hat.

Nur bei Benutzung intermittierenden Stromes wurde des öfteren beobachtet, daß auf scheibenförmigen Kathoden, z. B. von Aluminium, verschieden gefärbte konzentrische Zonen entstanden, die davon herrührten, daß Metall, das in einer Zone zerstäubt war, in der benachbarten wieder abgelagert wurde. Die Erscheinung hängt wohl zusammen mit der von Wehnelt festgestellten Tatsache (48), daß bei diskontinuierlichem Strom die Stromverteilung an einer völlig mit Glimmlicht bedeckten Kathode, die in einen Ring und eine Scheibe geteilt ist, so sein kann, daß durch die beiden isolierten Teile Ströme verschiedener Richtung fließen.

Einige Schlüsse über das Verhalten im elektrischen Feld lassen sich allenfalls aus Beobachtungen über die Richtung, in der die Metallteilchen von der Kathode fortgeführt werden, und über die Art ihrer Ablagerung auf den Gefäßwandungen ziehen. Solche Beobachtungen rühren in größerer Zahl von Granquist (13), Moser (12), Maurain (32) und dem Verfasser her.

Nach ihnen hat es zunächst den Anschein, als ob die Metallteilchen senkrecht zur Oberfläche der Kathode fortgeschleudert werden. Eine konkave Elektrode konzentriert den Beschlag auf eine kleinere kreisrunde Stelle; wenn aber die Gefäßwand in nicht allzu großer Entfernung (ca. 1 cm) eine drahtförmige, in der Achse des Rohrs befindliche Kathode umschließt, bildet sich ein scharf abgegrenztes Band, dessen Breite der Länge der Kathode entspricht, und ein zwischen Kathode und Rohrwand gebrachtes Hindernis erzeugt einen Schatten, indem es die gedeckten Stellen von Beschlag freihält. Mit zunehmender Weite des Rohrs verbreitert sich das Band, und wenn die Kathode in der Mitte eines größeren kugelförmigen Entladungsgefäßes angebracht ist, wird die gesamte Kugeloberfläche gleichmäßig mit Metall überzogen, so daß der Beschlag geradezu wie durch Kondensation eines das Rohr erfüllenden Dampfes entstanden scheinen würde, wenn nicht selbst weitere Ansatzstücke von $1\,^1/_2$ cm Durchmesser frei von Metallüberzug blieben.

Außerdem wird immer auch auf den zur Befestigung der Kathode dienenden Glasröhrchen unmittelbar hinter der Kathode ein Metallbeschlag abgesetzt, der sich mehr oder minder weit nach hinten ausbreitet, selbst dann, wenn sich zwischen der Kathode und dem Träger eine überstehende Glimmerscheibe befindet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei elektrostatische Wirkungen mit im Spiele sind.

Wird z. B. eine Glasplatte senkrecht zur Längsachse einer Drahtkathode unter diese gebracht, so wirkt die Platte nicht auf die Richtung des abgeschleuderten Metalls ein, solange der Abstand zwischen ihr und der Kathode groß ist im Verhältnis zu dem zwischen Kathode und Rohrwand. Bei größerer Annäherung setzt sich ein Beschlag auf der Platte ab, auch wenn diese sich noch unterhalb des erwähnten Bandes auf der Wand befindet; ein Teil des zerstäubten Metalls scheint also von der Platte angezogen worden zu sein, und zwar erfolgt das aus um so größerer Entfernung, je geringer der Gasdruck ist.

Die Ablagerung erfolgt bei höherem Druck in Gestalt eines flachen Kegels, dessen Spitze in der Verlängerung der Kathodenachse liegt; bei niederen Drucken bleibt gerade die Stelle unmittelbar unter der Kathode frei von Beschlag. Man kann auf diesem leerbleibenden Fleck oft starke grüne Kathodenstrahlenfluoreszenz beobachten; auch sonst scheint sich auf Stellen, wo lebhafte Fluoreszenz auftritt, ein Beschlag schwieriger zu bilden.

Als Grund hierfür ist entweder das Auftreten negativer Wand-

lungen durch Kathodenstrahlen zu vermuten, wodurch das zerstäubte Metall geradeso zurückgestoßen wird, wie die Kathode seitens einer negativ geladenen Wand eine elektrische Abstoßung erfährt, oder man kann die zerstäubende Wirkung der Kathodenstrahlen zur Erklärung heranziehen, da, wie die Erfahrung lehrt, eine dünne Metallschicht auf Glas durch auftreffende Kathodenstrahlen beseitigt werden kann. Dabei mag unentschieden sein, ob beide Wirkungen nicht schließlich auf dasselbe hinauskommen.

Granquist hielt für möglich, alle Beobachtungen über das Auftreten von Beschlägen aus dem Gesichtspunkte zu erfassen, daß die von der Kathode fortgeführten Metallteilchen den Kraftlinien des elektrischen Feldes in der Röhre folgen.

Hiermit würden auch Beobachtungen, die Maurain (32) über die Richtung, in der das Kathodenmaterial zerstäubt, angestellt hat, nicht in Widerspruch stehen, soweit sich ohne Kenntnis der näheren Versuchsbedingungen beurteilen läßt. Wenn einer ebenen Kathode eine Platte sehr nahe gegenübergestellt wurde, erhielt man auf dieser überhaupt keinen Beschlag; in etwas größerer Entfernung war der Beschlag an den Rändern am dichtesten und wenn die Platte so geneigt war, daß sie mit einem Ende die Kathode berührte, während das freie Ende 5—6 mm von ihr abstand, trat nur an diesem ein Beschlag auf, der um so dichter war, je weiter die Stelle entfernt war. Wurden aber der Kathode zwei Platten A und B in 5—6 mm bzw. 10 mm Entfernung gestellt, von denen A ein oder zwei Löcher von 3—8 mm Durchmesser hatte, so schlug sich auf A das Metall am reichlichsten um die Löcher nieder, auf B mit etwas größerer Ausdehnung den Löchern in A gegenüber.

Auch über das Verhalten der Zerstäubung im magnetischen Feld liegt keine eingehendere Untersuchung vor. Granquist brachte seine Röhren in ein Feld von ca. 730 C.G.S.-Einheiten, dessen Kraftlinien senkrecht zur Kathode gingen. Er beobachtete bei höheren Drucken (5—10 mm) keine Beeinflussung; erst bei ca. 1 mm wurde der Beschlag in der Nähe der Pole etwas dichter. Sobald jedoch die Rohrwandungen durch die Kathodenstrahlen zu fluoreszieren begannen, gewann das Magnetfeld Einfluß auf die Metallablagerung.

Auch Maurain fand, daß ein schwaches Magnetfeld, welches die Kathodenstrahlen bereits stark ablenkt, keinen merkbaren Einfluß auf die Zerstäubung hatte. Durch stärkere magnetische Kräfte wurde jedoch eine teilweise Richtungsänderung bewirkt. Ein Entladungsrohr von 5 cm Durchmesser, mit einem 2 mm dicken, in der Längsachse

des Rohres angebrachten Röhrchen als Kathode wurde in das ca. 2200 Einheiten betragende Feld eines Weißschen Elektromagneten gebracht, so daß die Kathode senkrecht das Feld durchschnitt. Ein zweites Rohr befand sich mit dem ersten verbunden und für den Strom in Serie geschaltet außerhalb des magnetischen Feldes. Während der durch die Kathodenzerstäubung erhaltene Beschlag in dem Vergleichsrohre gleichmäßig auf der Wand verteilt war, ließ der Beschlag in dem ersten Rohre einen Einfluß des Magnetfeldes erkennen. Durch ein solches wird bekanntlich das negative Glimmlicht je nach der Stellung der Kathode zu den magnetischen Kraftlinien in verschiedenartiger Weise deformiert. Bei den Bedingungen des hier in Betracht kommenden Versuchs geschieht dies in der Art, daß es parallel zu den Kraftlinien zusammengedrängt wird. Wo das Glimmlicht die Gefäßwand berührte, zeichnete es sich durch eine reichlichere Ablagerung vom Metall ab, während an benachbarten Stellen der Beschlag nur schwach war.

Es ist unwahrscheinlich, daß hier eine unmittelbare Beeinflussung des zerstäubten Metalls durch das Magnetfeld vorliegt in dem Sinne, daß geladene Teilchen größerer Masse eine Ablenkung erfahren. Vielmehr scheint nach Beobachtungen des Verfassers die in einem Magnetfelde bei sonst symmetrischen Verhältnissen zweifellos ungleichmäßige Ablagerung von Metallbeschlägen mit der Ausbildung bzw. Ableitung von Wandladungen durch die abgelenkten Teile des Glimmstroms in Zusammenhang zu stehen, so daß die Erscheinungen im Magnetfelde indirekt auf die oben erörterten elektrostatischen Einflüsse zurückgehen würden. Die Frage wird gegenwärtig im Laboratorium des Verfassers einer näheren Untersuchung unterzogen.

8. Einfluß der Temperatur auf die Zerstäubung der Kathode.

Bei der Glimmentladung findet bekanntlich eine Erwärmung der Kathode statt, die bei stärkerer Belastung der Röhre sich so weit steigern kann, daß das Metall glühend wird oder abschmilzt, während die Anode verhältnismäßig kühl bleibt. Von dieser Erscheinung ausgehend haben manche Forscher geglaubt, daß die Kathodenzerstäubung überhaupt nur als eine einfache Verdampfung anzusehen sei.

Um die Frage, welche Rolle die Temperatur spielt, zu prüfen, hat Granquist die Temperatur von Platinkathoden während der Zerstäubung dadurch bestimmt, daß er die Elektrode mit der Lötstelle eines Thermoelementes verschweißte und die Temperaturdifferenz gegen den Beobachtungsraum maß.

Er beobachtete bei Werten von Druck und Stromstärke, bei denen schon beträchtliche Zerstäubung eintrat, Temperaturen bis 500°, also solche, die noch keine thermische Verdampfung von Platin zur Folge haben können.

Gleichzeitig ergab sich jedoch für einen höheren Druck ($p = 1{,}958$ mm), wo der Kathodenfall klein ist und als bestimmender Faktor der Zerstäubung hinter der Stromstärke zurücktritt (und außerdem wenig mit der Stromstärke variiert), eine auffallend genaue Übereinstimmung für das Verhältnis $\frac{t}{i}$, so daß man schließen muß, daß ein konstanter Anteil der Stromenergie zur Erwärmung verwendet wird. Bei niederem Druck ($p = 0{,}106$) variierte das Verhältnis $\frac{t}{i}$ etwas mehr, doch ist auch da noch zu erkennen, daß die Temperatur der Kathode der Stromstärke proportional ist.

Tabelle 8.
Platin (Luft). — 1 Skalenteil = 0,123 M.-A.

i (Sk.-Teile)	$p = 1{,}948$ mm		i	$p = 0{,}106$ mm	
	t^0	$\frac{t}{i}$		t^0	$\frac{t}{i}$
11,0	124	11,3	5,0	180	36
12,3	138	11,2	5,3	221	42
12,4	140	11,3	7,0	248	35
13,9	157	11,3	7,5	320	43
17,0	197	11,6	9,0	358	40
18,0	211	11,7	11,0	492	45
21,2	248	11,7	11,6	508	44
21,3	254	11,9			
28,3	324	11,5			

Granquist hat auch versucht, die Zerstäubung in unmittelbare Beziehung zum elektrischen Energieverbrauch und die dadurch bedingte Wärmeentwicklung zu bringen, doch sind die Grundlagen seiner Berechnung zu unsicher, als daß sie näher diskutiert zu werden brauchte, zumal es nach allem anderen unwahrscheinlich ist, daß sich eine derartige einfache Beziehung herstellen läßt.

Geht schon aus den niederen Temperaturen, die die Kathodenmasse während lebhafter Zerstäubung hat, hervor, daß die Zerstäubung nicht als ein durch die Temperatursteigerung der Kathode bedingter sekundärer Vorgang aufgefaßt werden kann, so spricht vor allem auch

dagegen, daß die Zerstäubung unabhängig ist von einer Wärmezufuhr von außen.

Auch hierüber hat Granquist Versuche angestellt, indem er eine durch einen Heizstrom auf hohe Temperatur zu bringende Kathode verwendete.

Eine durch den Gewichtsverlust meßbare Zerstäubung trat durch den Erwärmungsstrom, wenn keine Entladung durch das Rohr ging, nicht ein.

Tabelle 9.

Gewicht des Platinbleches 0,1 g. Dauer der Behandlung 40 Minuten.

Druck im Entladungsrohr in mm	Entladungsstrom in Skalenteilen	Erwärmungsstrom in Ampere	Gewichtsverlust in mg
0,10	35,0	0,0	2,5
0,10	33,8	3,5	2,0
0,15	23.1	0,0	1,8
0,15	23,3	4,1	1,7
0,40	20,0	0,0	0,4
0,40	20,0	4,1	0,4

Wenn der Erwärmungsstrom 3,5 Ampere betrug, geriet das Platinblech in dunkelrotes Glühen, mit 4,5 Ampere war nahezu Weißglut erreicht.

Aus diesen unter durchaus vergleichbaren Bedingungen gewonnenen Daten folgt die Unabhängigkeit der Zerstäubung von der Temperatur der Kathode. Sie gilt zunächst nur für Platin; es ist aber kein Zweifel, daß andere Metalle sich ganz analog verhalten.

Andererseits freilich kann in Ausnahmefällen schon durch den Strom die Kathode so erhitzt werden, daß sie Dämpfe auszusenden beginnt, und damit Metall durch Sublimation auf die Gefäßwände gelangt. Das ist in besonders ausgesprochenem Maße bei leicht flüchtigen Metallen wie Kadmium und Zink der Fall, und hier zumeist schon am äußeren Aussehen der Entladung zu konstatieren, indem die für das Füllgas charakteristische Farbe verschwindet. Zugleich auch ändern sich mitunter die übrigen Verhältnisse vollständig, indem an die Stelle der Glimmentladung Bogenstrom tritt. Von Interesse ist auch, daß schon Crookes (7) Versuche angestellt hat, bei denen sich das einfach durch Erwärmung verdampfte Metall (Kadmium) deutlich von dem durch die Entladung von der Kathode losgerissenen unterscheiden ließ.

B. Die Abhängigkeit der Kathodenzerstäubung von stofflichen Faktoren.

1. Die Zerstäubbarkeit der Metalle.

Wie in der historischen Übersicht angeführt wurde, haben schon die ersten Beobachter der kathodischen Zerstäubung wie Plücker, Gassiot u. a. die großen Unterschiede in der Zerstäubbarkeit der verschiedenen Metalle qualitativ festgestellt, und die erste quantitative Untersuchung der Zerstäubung durch Crookes galt der Aufstellung einer Zerstäubungsreihe der Metalle. Sie wurde ebenfalls oben mitgeteilt, zugleich mit dem von Crookes selbst gegebenen Hinweis, daß sie keine Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Metalle nach einer anderen Eigenschaft erkennen läßt. Die Verhältnisse, unter denen hier die Zerstäubbarkeit beobachtet wurde, waren jedoch durch die Art der ganzen Apparatur, des Gasinhalts und der Strömung nicht von solcher Beschaffenheit, daß gleichartige Bedingungen für eine Vergleichung gewährleistet scheinen. Eine Betrachtung der Crookesschen Reihe veranlaßte seinerzeit Kohlschütter und Müller, in ihr eine antibate Parallele zur elektrochemischen Spannungsreihe mit bestimmten Überlagerungen durch andere Eigenschaften zu sehen, in dem Sinne, daß die Zerstäubung abnimmt mit zunehmender Tendenz zur Ionenbildung, doch hat nach Lage der Dinge eine solche Betrachtung kaum Zweck. Die ersten, wenigstens nach den elektrischen Bedingungen, diskutierbaren Versuche sind wiederum die von Granquist, die sich auf die vier Metalle *Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu* beziehen. Ihr Ergebnis wird unten in der Umrechnung, die Holborn und Austin vorgenommen haben, angeführt. Die letzteren selbst haben die Zerstäubbarkeit von *Ag*, *Pt*, *Ir*, *Cu*, *Ni*, *Bi*, *Pd*, *Sb*, *Rh*, *Au* unter den bereits mehrfach gekennzeichneten bis auf die Benützung von Luft als Füllgas einwandfreien Bedingungen miteinander verglichen und sind zu den folgenden bemerkenswerten Resultaten gekommen.

1. Die Zerstäubung nimmt — entsprechend den oben festgestellten Beziehungen zum Kathodenfall — für alle Metalle von einem Schwellenwerte S an mit V zu.

2. Der Schwellenwert S ergab sich in der speziellen Versuchsreihe übereinstimmend bei sämtlichen Metallen zu 495 Volt, da bei diesem Punkte die Gerade im $\Delta P/V$-Diagramm die V-Achse schneidet. Sie entsprachen also sämtlich der Gleichung $y = k\ (V - 495)$, worin k eine von der Natur des Metalls abhängige Konstante bedeutet.

3. Bestimmt man auf diese Weise die verschiedenen Geraden, so zeigt sich, daß das Verhältnis der trigonometrischen Tangenten des

Neigungswinkels in einfacher Beziehung zu dem Verhältnis der Atomgewichte A steht.

Holborn und Austin glauben allerdings zwei Gruppen von Geraden unterscheiden zu sollen, deren Ordinaten sich wie 189 : 162,5 = = 1,16 verhalten. Die eine Gruppe wurde gebildet von Platin, Iridium, Kupfer, Nickel, die zweite von Wismut, Palladium, Antimon, Rhodium; Silber ließ sich in beiden Reihen unterbringen, und zwar wurden Werte, die der mit der kleineren Ordinate entsprachen, mit ungebrauchten Kathoden erhalten, während sie später auf die obere Gerade übergingen.

Der Verfasser konnte dies eigenartige Verhalten bei mehreren Metallen ebenfalls beobachten, zugleich aber auf einen Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit zurückführen, der bei allmählicher Abnutzung zutage trat; erneutes Polieren setzte die Zerstäubungswerte wieder herab. Es ist daher fraglich, ob die Unterscheidung zweier solcher Gruppen eine sachliche Berechtigung hat und das Verhältnis 1,16 nicht vielleicht nur zufällige Abweichungen von einem Mittelwert zum Ausdruck bringt.

Auf jeden Fall läßt sich die Zerstäubung der Metalle in zwei Gruppen durch die Gleichungen

$$\Delta P = 0{,}00163 \frac{A}{n} (V - 495)$$

$$\text{bzw. } \Delta P = 0{,}00187 \frac{A}{n} (V - 495)$$

zum Ausdruck bringen, worin n einfache ganze Zahlen bedeutet, den Wertigkeitszahlen entsprechend, die auch sonst in der Chemie den betreffenden Metallen zugeschrieben werden.

Im folgenden sind die Gleichungen für die Zerstäubung der verschiedenen Metalle zusammengestellt, indem zugleich in ( ) die Zahl der Einzelversuche angeführt wird, aus denen sie abgeleitet sind. Die auf mg 10^{-2} ermittelten Gewichtsverluste stimmen mit den nach dem rechtsstehenden Ausdruck berechneten Werten größtenteils sehr gut überein, so daß in der Aufstellung ein umfangreiches Beobachtungsmaterial zusammengefaßt ist.

Für Gold, das an die Spitze der Zerstäubungsreihe gehört, konnte keine Gleichung berechnet werden. Die beobachteten Werte sind alle größer als die bei anderen Metallen unter entsprechenden Bedingungen gefundenen, doch liegen sie beträchtlich unter einer Geraden, die etwa nach $0{,}0165\ A\ (V - 495) = 0{,}325\ (V - 495)$ berechnet wird, und zwar steigt der Unterschied verhältnismäßig mit wachsendem Kathoden-

Tabelle 10.

Zerstäubungswerte nach Holborn und Austin.
ΔP (mg · 10^{-2}) in 30′, $i = 0{,}6$ M.-A.

1. Wismut (2)	$0{,}193\ (V-495) = \frac{A}{2}\ 0{,}00185\ (V-495)$
2. Silber (5)	$0{,}175\ (V-495) = \frac{A}{2}\ 0{,}001625\ (V-495)$
3. Platin (5)	$0{,}153\ (V-495) = \frac{A}{2}\ 0{,}00157\ (V-495)$
4. Palladium (6)	$0{,}0982\ (V-495) = \frac{A}{2}\ 0{,}00184\ (V-495)$
5. Iridium (6)	$0{,}0786\ (V-495) = \frac{A}{4}\ 0{,}00163\ (V-495)$
6. Antimon (4)	$0{,}0745\ (V-495) = \frac{A}{3}\ 0{,}00186\ (V-495)$
7. Rhodium (6)	$0{,}0646\ (V-495) = \frac{A}{3}\ 0{,}00188\ (V-495)$
8. Kupfer (5)	$0{,}0525\ (V-495) = \frac{A}{2}\ 0{,}00165\ (V-495)$
9. Nickel (4)	$0{,}0328\ (V-495) = \frac{A}{3}\ 0{,}00168\ (V-495)$

fall. In dem Rohre „B“ jedoch verhielt sich auch Gold wie die anderen Metalle.

Holborn und Austin haben ihre Methode, die Versuchsresultate darzustellen, auch auf die Beobachtungen von Granquist angewendet. Diese sind mit stärkerem Strom angestellt, die Gewichtsverluste aber nur auf mg · 10^{-1} angegeben. Bei der Berechnung der Daten wurde von den mit sehr niederen Spannungen ausgeführten Versuchen abgesehen, sonst aber wurden mit wenig Ausnahmen alle Beobachtungen herangezogen. Die Umrechnung aus den von Granquist angegebenen Zahlen für 30 Minuten und eine Stromstärke von $2{,}46 \times 10^{-3}$ Ampere erfolgte unter der Annahme, daß die Zerstäubung der Stromstärke und Zeit proportional ist.

Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Werten und den nach den Gleichungen berechneten recht gut; von wenigen, größeren Abweichungen abgesehen, wo die beobachteten Werte zu klein sind, fallen die Unterschiede in die Grenze der Versuchsfehler.

Die Zerstäubungswerte liegen auf geraden Linien, die im Punkte $V = 350$ die Abszissenachse schneiden.

Was in den angeführten Gleichungen niedergelegt ist, scheint zu besagen, daß von verschiedenen Metallen unter gleichen Bedingungen äquivalente Mengen fortgeführt werden, eine Folgerung, durch die

Tabelle 11.

Zerstäubungswerte nach Granquist (berechnet von Holborn und Austin).

ΔP in 30'; $i = 2,46$ M.-A (mg · 10^{-1}).

Gold (9)	$0,118\ (V-350) = 0,00060\ A\ (V-350)$
Silber (4)	$0,0648\ (V-350) = 0,00060\ A\ (V-350)$
Platin (18)	$0,0584\ (V-350) = 0,00060\ \frac{A}{2}\ (V-350)$
Kupfer (5)	$0,0191\ (V-350) = 0,00060\ \frac{A}{2}\ (V-350)$

für die Kathodenzerstäubung ein Parallelismus zu den Tatsachen des Faradayschen Gesetzes nahe gelegt werden würde. In der Tat vergleichen Holborn und Austin die vom gleichen Strom in gleicher Zeit übergeführten Mengen Metall, die $0,0112\ \frac{A}{n}$ mg betragen würden, mit den im luftverdünnten Raume zerstäubten Gewichtsmengen. Die ersteren würden bei 1180 bzw. 1090 Volt Kathodenfall zerstäuben, so daß zu dem Faradayschen Gesetze noch eine Wirkung hinzukommen müßte, welche die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Spannung erklärt.

Die außerordentliche Bedeutung, die einem solchen Resultate beizulegen wäre, veranlaßte den Verfasser, eine erneute Untersuchung der Zerstäubbarkeit der Metalle vorzunehmen.

Die Versuche von Holborn und Austin sowie Granquist wurden mit Entladungsgefäßen ausgeführt, die sich als ungeeignet herausgestellt haben. Außerdem änderte das Füllgas während eines Versuchs dauernd seine Zusammensetzung, da das zerstäubte Metall Sauerstoff absorbierte, und der Druck durch Nachfüllen von Luft konstant gehalten wurde. Da weiter die in verdünnter Luft beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Wasserstoff nicht hervortraten, war denkbar, daß der Sauerstoff dabei eine Rolle spielte, und es schien nötig, die Verhältnisse in einheitlichen gegen Metalle sonst chemisch unwirksamen Gasen zu prüfen. Als geeignet erwiesen sich Stickstoff und Argon, in denen Gold, Silber, Platin, Palladium, Nickel, Kupfer zur Anwendung kamen.

In beiden Gasen ergab sich zunächst für alle Metalle das lineare Ansteigen der Zerstäubung mit dem Kathodenfall von einem bestimmten Schwellenwert an, so daß der Quotient $\frac{\Delta P}{V-S}$ bei den einzelnen Metallen konstant bleibt, oder mit anderen Worten: die zerstäubten

Mengen für gleiche Stromstärke können nach der Gleichung $\Delta P = k (V - S)$ mg $\cdot 10^{-1}$ erhalten werden.

Als Schwellenwert wurde bei den Versuchen in Stickstoff durch graphische Extrapolation sehr nahe 570 Volt für alle 6 Metalle gefunden; bei den Versuchen in Argon schnitten die Geraden, die die Zerstäubung als Funktion der Spannung darstellen, die V-Achse nicht im gleichen Punkte, sondern sie führten für Silber und Platin, ziemlich scharf auf 420 Volt als Schwellenwert, für Gold, Palladium, Nickel auf 570 Volt, also denselben Wert wie in Stickstoff.

Der Reihenfolge der Metalle nach ihrer Zerstäubbarkeit bei diesen Versuchen kann hiernach eindeutig durch die Reihe der Werte für $k = \frac{\Delta P}{V - S}$ dargestellt werden, wenn der Nullpunkt der Zerstäubung, wie beim Stickstoff, auf die gleiche Spannung fällt. Ordnet man die Metalle in dieser Weise, so zeigt sich, daß weder die Reihenfolge der spezifischen Gewichte, noch die einer anderen einfachen physikalischen Konstanten die Zerstäubungsreihe ergibt. Da es sich aber bei der Zerstäubung um Fortführung von Massen handelt, so ist das Nächstliegende, zu untersuchen, wie sich in dem Gewichtsverlust verschiedener Kathoden die chemische Masseneinheit der Elemente, das Atomgewicht, geltend macht.

Dividiert man dementsprechend die auf gleiche Bedingungen bezogenen Zerstäubungswerte durch die Atomgewichte, so erhält man keinen konstanten Quotienten, wie es der Fall sein müßte, wenn die Zerstäubung einfach im Verhältnis der Atomgewichte erfolgte, wohl aber kommt man durch Multiplikation der erhaltenen Werte mit einfachen ganzen Zahlen auffallend nahe auf eine Konstante.

Tabelle 12.

Zerstäubungswerte in Stickstoff nach Kohlschütter.

$i = 0{,}7$ M.-A.; $S = 570$; 30′.

	$k = \frac{\Delta P}{V - S}$	A	$\frac{k}{A} \times n$
Ag	0,0396	107,93	0,000365 × 1 = 0,000365
Au	0,0390	197,3	0,000198 × 2 = 0,000396
Pt	0,0274	194,8	0,000141 × 3 = 0,000423
Pd	0,0214	106,7	0,000199 × 2 = 0,000398
Cu	0,0123	63,6	0,000195 × 2 = 0,000387
Ni	0,0695	58,7	0,000103 × 4 = 0,000412
			Mittel 0,000396

Benutzt man zu der Rechnung den aus je 5—6 Versuchen abgeleiteten Mittelwert der Konstanten $k = \frac{\Delta P}{V - S}$, von dem die Einzelwerte meist unerheblich abweichen, so ergibt sich folgendes (Tab. 12).

Werden in gleicher Weise die in Argon beobachteten Werte der Zerstäubbarkeit, d. h. die Quotienten $k = \frac{\Delta P}{V - S}$ angeordnet, so ist die Reihenfolge im ganzen die gleiche, wie im Stickstoff, nur tritt Gold entschieden an die Spitze der Reihe.

Tabelle 13.

Zerstäubungswerte in Argon nach Kohlschütter.

$i = 0,7$ M.-A.; 30'.

	S	$k = \frac{\Delta P}{V - S}$
Au	570	0,0695
Ag	420	0,0417
Pt	420	0,0382
Pd	570	0,0359
Cu	570	0,0201
Ni	570	0,0129

Die Anordnung gibt jedoch die Zerstäubungsreihe nicht eindeutig wegen des teilweise verschobenen Nullpunktes der zerstäubenden Spannung. Die wirklichen Verhältnisse lassen sich aber in der graphischen Darstellung ohne weiteres übersehen, wonach bei kleineren Spannungen (unterhalb 800 Volt) Gold hinter Silber und selbst hinter Platin zu treten scheint.

Untersucht man auch hier, wie sich die Zerstäubbarkeit zum Atomgewicht verhält, so müssen wohl zunächst die Metalle mit gleichem S-Werte zusammen geordnet werden, da man bei der Unklarheit über seine wirkliche Bedeutung auf diese Weise einen Grad der Vergleichbarkeit mehr gewinnt. Auch ist es zweckmäßig, in erster Linie die Metalle Gold, Silber, Platin, Palladium in Betracht zu ziehen, da bei ihnen die Beobachtungen schon wegen der absoluten Größe der Zerstäubung am zuverlässigsten sind, bei Kupfer und Nickel aber, wie oben erwähnt, aus unbekannten Gründen gewisse Schwierigkeiten in der Durchführung entstanden. Die Division der k-Werte durch die Atomgewichte läßt dann noch einfachere Beziehungen zu letzteren erkennen:

Tabelle 14.

Zerstäubungswerte in Argon auf Atomgewichte bezogen.

$i = 0{,}7$ M.-A; 30′.

	$k = \frac{\Delta P}{V - S}$	A	$\frac{k}{A} \times n$
		($S = 420$)	
Ag	0,0417	107,93	0,000386 × 1 = 0,000386
Pt	0,0382	194,8	0,000196 × 2 = 0,000392
		($S = 570$)	
Au	0,0695	197,3	0,000354 × 1 = 0,000354
Pd	0,0359	106,7	0,000340 × 1 = 0,000340

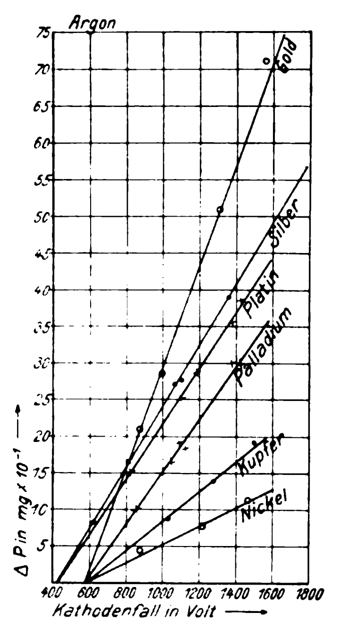


Fig. 5.

Die Versuchsergebnisse des Verfassers lassen sich nach dem Vorhergehenden einheitlich darstellen, wenn die Quotienten $k = \frac{\Delta P}{V - S}$, die die Zerstäubung unter gleichen Bedingungen ausdrücken, in einfache Proportionen zu den Atomgewichten gebracht werden, d. h. man erhält die beobachteten Gewichtsverluste bei der angewendeten Strom-

stärke für wechselnde Werte des Kathodenfalls nach der Gleichung

$$\Delta P = k \cdot (V - S) \frac{A}{n} \text{ in mg} \cdot 10^{-1}.$$

Diese Formulierung ist rein empirisch und zunächst auf das Beobachtungsmaterial beschränkt.

Um dasselbe auszudrücken, war ursprünglich gesagt worden, daß die bei gleicher Spannung und gleicher Stromstärke zerstäubten Mengen verschiedener Metalle „im Verhältnis von Äquivalentgewichten" stehen. Da diese Fassung mehrfach zu Mißverständnissen geführt und dadurch eine Kritik an den Schlüssen aus meinen Versuchen von seiten J. Starks (30) und Fr. Fischers (31) veranlaßt hatte, ist oben eine Darstellung des Verfahrens zur Formulierung des Resultats benutzt, die ich in einer Erläuterung gegenüber jenen Kritiken gegeben habe (27) und die eine mißverständliche Auslegung auszuschließen scheint.

Die erste Fassung lehnte sich an die Ausdrucksweise Holborns und Austins an, deren Ergebnisse eine auffällige Bestätigung durch meine Versuche gefunden haben; es sollte jedoch keinesfalls auch die Anschauung akzeptiert werden, daß das Faradaysche Gesetz hier irgendwie hereinspiele. Der Ausdruck „Äquivalentgewichte" sollte besagen, daß man, um auf eine allgemeine Konstante für die Zerstäubung zu kommen, die Werte für k statt mit den Atomgewichten selbst, mit einfachen ganzzahligen Bruchteilen von Atomgewichten zu multiplizieren habe. In diesem Sinne können nach meinen Versuchen auch die Resultate von Holborn und Austin benutzt werden.

Man kann das von mir Beobachtete natürlich auch so ausdrücken, daß man sagt: auf 1 Atom Platin werden im Argon sehr nahe 2 Atome Silber fortgeführt, im Stickstoff 3 Atome usw. Die Hauptsache ist, daß durch die Einführung der Atomgewichte in der Darstellung der beobachteten Gewichtsverluste die Zerstäubung auf eine natürliche Einheit bezogen wird, und das behält seine Bedeutung auch, wenn die ganzzahligen Bruchteile sich in den untersuchten Fällen nur als eine grobe Annäherung oder ein Zufall erweisen sollten.

2. Der Einfluß der Gase auf die Zerstäubbarkeit.

Der Natur des Gases, in dem die Glimmentladung stattfindet, wurde früher keine maßgebende Rolle bei dem Vorgang der Kathodenzerstäubung zugeschrieben, obwohl gelegentliche Bemerkungen zeigen, daß Unterschiede beobachtet wurden. Granquist wies darauf hin,

daß die Metalle in Wasserstoff bedeutend langsamer angegriffen werden, als in Luft; im übrigen stellte er fest, daß die Richtung, in der die zerstäubten Massen fortgeführt werden, und der Ort, wo sie sich ablagern, unabhängig ist von der Füllung.

Holborn und Austin fanden bei quantitativen Beobachtungen an sechs Metallen in Wasserstoff nicht das regelmäßige Ansteigen des Gewichtsverlustes mit wechselndem Kathodenfall wie in Luft; immer war die Zerstäubung geringer als dort und vielfach schien ein Grenzwert bald erreicht zu werden. Sie glaubten daher, daß das unregelmäßige Verhalten auf Reste von Sauerstoff, die sich nicht von den Wandungen des Rohrs oder aus der Kathode entfernen ließen, zu schieben sei.

Die erste eingehendere Untersuchung der Abhängigkeit vom Gas wurde, nachdem Versuche von Kohlschütter und Müller (18) schon vorher über ihre wesentlichen Züge orientiert hatte, von Kohlschütter und Goldschmidt (19, 20) durchgeführt.

Sie erstreckte sich auf die Wirkung der elementaren Gase Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, in denen unter möglichst vergleichbaren Bedingungen sechs Metalle zerstäubt wurden, und führte zu folgendem Ergebnis:

1. In allen Gasen zerstäubten die Metalle gleicherweise in der Reihenfolge *Al*, *Fe*, *Cu*, *Pt*, *Ag*, *Au*.

2. Die Reihenfolge der Gase nach ihrer Fähigkeit, die Kathode anzugreifen, war bei allen Metallen die gleiche, nämlich die der Atomgewichte oder der Dichten. Die letztere Feststellung ließ sich durch eine Beobachtung von Valentiner und Schmidt wesentlich erweitern, die bei spektroskopischen Arbeiten über die schweren Edelgase gefunden hatten, daß *Al*-Kathoden mit zunehmendem Atomgewicht des Gases in wachsendem Maße zerstäubt werden.

Da die Versuche mit intermittierendem Strome angestellt werden mußten, war es nicht möglich, die elektrischen Faktoren, Stromstärke und Kathodenfall, einzeln zu messen und zu variieren. Die Elektrodenspannung wurde durch Anwendung gleicher Stromstärke und gleicher Unterbrechungszahl im Primärkreise so konstant als möglich gehalten und in einem Silbervoltameter wurde die während eines Versuches durch das Entladungsrohr gegangene Elektrizitätsmenge festgestellt. Hierdurch wurde wenigstens ein angenähertes Maß für den Widerstand im Rohre erhalten, durch welches sich zeigte, daß beim gleichen Gase die elektrischen Verhältnisse nahe gleich waren. Unter diesen Umständen ist es beachtenswert, daß sich beim Vergleiche der

Gewichtsverluste derjenigen Metalle, bei denen die zerstäubten Mengen beträchtlicher waren und die Einzelbeobachtungen am besten übereinstimmten, eine auffallende Konstanz der Quotienten in jedem Gase ergab, wenn die Mittelwerte der beobachteten Gewichtsabnahmen durch die Atomgewichte A oder einfache Bruchteile n derselben dividiert wurden, wobei für Platin $n = 2$ in Wasserstoff, Helium, Argon, $n = 4$ in Sauerstoff und Stickstoff zu nehmen war. Tabelle 15 gibt die betreffenden Zahlen wieder.

Tabelle 15.

	Pt	*Ag*	*Au*
H_2	0,0025	0,0025	0,0025
He	0,003	0,0037	0,0055
N_2	0,024	0,02	0,017
O_2	0,04	0,043	0,045
Ar	0,05	0,05	0,05

Beim gleichen Metalle in verschiedenen Gasen wechselten die Strommengen beträchtlich, jedoch durfte wegen der Konstanz der Elektrodenspannung das Produkt aus Kathodenfall und Stromstärke so weit als gleich angenommen werden, daß auch hier Vergleichungen zulässig sind. Der Unterschied in der Zerstäubbarkeit, der durch die Natur des Gases unter sonst vergleichbaren Bedingungen entstand, trat dann z. B. besonders in folgender Zusammenstellung hervor, wo die Zerstäubung in $mg \cdot 10^{-1}$ angegeben ist, E die Elektrizitätsmenge in Coulomb bedeutet.

Tabelle 16.

	Zerstäubung ($mg \cdot 10^{-1}$)	E (Coulomb)
	Pt	
In Wasserstoff . . .	0,23	1,1
„ Argon	5,0	1,0
	Ag	
„ Wasserstoff . . .	0,27	1,2
„ Argon	5,2	1,35
	Au	
„ Wasserstoff . . .	0,5	1,5
„ Argon	9,9	1,0

Interessant war auch ein Vergleich der Gewichtsmengen von Silber, die von der Kathode fortgeführt wurden, mit denen, die derselbe Strom im Voltameter löste.

Tabelle 17.

Silber	Zerstäubung	Im Voltameter gelöste Menge
In Wasserstoff . . .	0,27	1,2
„ Helium	0,4	1,2
„ Stickstoff. . . .	2,05	2,4
„ Sauerstoff . . .	4,7	2,05
„ Argon	5,2	1,45

Die Menge des zerstäubten Metalls betrug in Wasserstoff etwa den vierten Teil der anodisch gelösten, wuchs mit steigendem Atomgewichte des Gases und betrug in Argon etwa das Vierfache.

Die Resultate dieser Arbeit — namentlich der Befund, daß die Zerstäubbarkeit in Wasserstoff und Argon sehr verschieden sei — wurden von Fr. Fischer und Hähnel (21) angefochten, die in zwei hintereinander geschalteten Entladungsröhren, von der Form, wie sie früher von Kohlschütter und Müller (18) benutzt worden waren, keine derartigen Differenzen hatten beobachten können, und einer unzulänglichen Versuchsanordnung zugeschrieben. Kohlschütter konnte alsbald zeigen (22), daß unter analogen Bedingungen auch mit hintereinander geschalteten Röhren genau die gleichen Resultate erhalten werden, jedoch stieß er bei Verfolgung der Ursachen der Diskrepanz auf die eigentümliche Tatsache, daß die Unterschiede der Zerstäubung durch Änderung der elektrischen Bedingungen variiert und wohl sogar zum Verschwinden gebracht werden können. Besonders drastisch kam das zum Vorschein, wenn scheinbar dieselben Stromverhältnisse mit verschiedenen Induktorien hergestellt wurden. Selbst wenn die mittlere Stromstärke gleich befunden wurde, konnte ein verschiedenes Zerstäubungsverhältnis erzielt werden. Gleichzeitig gewann es den Anschein, als ob durch Steigerung der mittleren Stromstärke ein Grenzwert der Zerstäubung erreicht würde, und zwar in Wasserstoff schneller als in Argon, und mit einem Induktorium leichter als mit einem anderen.

Man sieht aus allem, daß offenbar die Stromkurve der zeitlich schnell veränderlichen Strömung einen Einfluß auf die Größe der Zerstäubung gewinnen kann, doch erscheint es bei dem äußerst komplizierten Charakter der diskontinuierlichen Entladung in einem Gase gegenwärtig aussichtslos, dem Zusammenhange weiter nachzugehen.

Von dem Mangel undefinierter oder schlecht definierter elektrischer Bedingungen waren die schon wiederholt herangezogenen Versuche des Verfassers frei, bei denen unter Anwendung von Gleichstrom die Zer-

stäubung in Wasserstoff, Stickstoff, Argon und später auch Sauerstoff untersucht wurde (27). In Stickstoff und Argon wurde jene regelmäßige Änderung der Zerstäubung mit dem Kathodenfalle gefunden, welche gestattete, die Zerstäubung des Metalls in einem der Gase durch eine Konstante auszudrücken. Ein Vergleich der Konstanten für Stickstoff und Argon zeigt unmittelbar, daß die Zerstäubung für alle Metalle in Argon größer ist als in Stickstoff.

Tabelle 18.

Metall	k_{Ar}	k_N
Au	0,0695	0,0390
Ag	0,0417	0,0396
Pt	0,0382	0,0274
Pd	0,0359	0,0214
Cu	0,0201	0,0123
Ni	0,0129	0,0062

Die gleiche Gesetzmäßigkeit ließ sich in Wasserstoff nicht beobachten. Die Zerstäubung variierte hier für scheinbar gleiche Bedingungen, sie nahm nicht über größere Strecken regelmäßig mit der Spannung zu, sondern schien höchstens auf einen Grenzwert überzugehen. Nur für Gold lagen bei Versuchen mit ungebrauchten Elektroden die Zerstäubungswerte für verschiedene Spannungen allenfalls nahe an einer Geraden. Immer blieb die Zerstäubung wesentlich geringer als bei den anderen Gasen. Die Zerstäubungsschwelle war dagegen, wie es schien, von etwa derselben Größe wie bei jenen. In Sauerstoff (28) waren nur mit Platin und Gold einwandfreie Versuche durchführbar. Die Zerstäubung stieg bei beiden Metallen auf eine relativ kurze Strecke — bei Gold bis 1200 Volt, bei Platin bis etwa 900 Volt — regelmäßig mit der Spannung an und schien eine Grenze zu erreichen.

Bei allen untersuchten Metallen war die Zerstäubung für gleiche Stromstärke und Spannung in Argon größer als in Stickstoff, in diesem größer als in Wasserstoff. Wo auch das Verhalten in Sauerstoff verfolgt wurde, lagen die Werte zwischen denen für Stickstoff und Argon, dem ersteren sich nähernd.

Die Zerstäubung nimmt also zu mit der Schwere des Gases, so daß durch exakte Versuche bestätigt ist, was bereits aus den zwar sorgfältig angestellten, aber wegen der Verwendung von Induktionsstrom an einer prinzipiellen Unzulänglichkeit leidenden Versuchen von Goldschmidt gefolgert worden war.

Der Unterschied kann auf verschiedene Weise zustande kommen.

Beim Silber begann die Zerstäubung in Argon bei einer niedrigeren Spannung als in Stickstoff, d. h. sie hatte einen kleineren Schwellenwert. Sie folgte aber als Funktion der Spannung zwei fast parallelen Geraden, so daß der Unterschied in der Zerstäubung mit deren Zunahme durch die wachsende Spannung immer geringer wurde, und schließlich wohl der Beachtung hätte entgehen können.

Bei anderen Metallen setzte die Zerstäubung in verschiedenen Gasen beim gleichen Schwellenwert ein, aber sie nahm in einem Gase wesentlich schneller zu als im anderen. Das bedeutet nach den oben mitgeteilten Erfahrungen über die Beziehung der Zerstäubungskonstanten zum Atomgewicht, daß die zerstäubten Mengen auf verschiedene einfache Bruchteile bezogen werden müssen.

Schließlich können Unterschiede in der Zerstäubung auch dadurch bedingt werden, daß sie in einem Gase den Grenzwert erreicht, während sie im anderen noch der allgemeinen Gesetzmäßigkeit folgt.

Es kann nach den vorliegenden Beobachtungen kaum zweifelhaft sein, daß die Grenze der gesetzmäßigen Zerstäubbarkeit beim gleichen Metall mit der Schwere des Gases hinaufrückt.

Der Grenzwert liegt offenbar für Wasserstoff sehr niedrig, so daß man mit Spannungen, bei denen die Metalle in anderen Gasen noch regelmäßig zerstäuben, in den Grenzbereich kommt, dessen Existenz schon aus den Versuchen mit Induktionsströmen hervorzugehen schien. Für Stickstoff liegt die Grenze jedenfalls niedriger als für Argon, wie das Verhalten des Platins zeigt; bei diesem folgte in ersterem die Zerstäubung von einer gewissen Spannung an nicht mehr der gleichen Geraden, sondern bog scheinbar in eine weniger steile ein, die indessen überhaupt keinen Schnittpunkt mit der V-Achse haben würde*); auch in Sauerstoff trat der Übergang auf einen etwas höher liegenden Grenzwert deutlich zutage, während in Argon die Zerstäubung bis zu viel höheren Werten regelmäßig zunahm.

Nach noch unveröffentlichten Versuchen des Verfassers, bei denen auch zusammengesetzte Gase verwendet wurden, scheint es, als ob auch für den Zerstäubung befördernden Einfluß der Gase eine Grenze mit zunehmender Schwere erreicht wird. So nahm die Zerstäubung von Platin im langsam strömenden SO_2 bis zu hohen Werten scharf linear mit der Spannung zu, aber die Gerade fiel zusammen mit einer für

*) In Beziehung zum Druck gebracht, drückt sich das in dem gestrichelten Teile der Kurve 3 in Fig. 4 aus.

Argon unter analogen Bedingungen aufgenommenen, während Stickstoff im Vergleich zu Argon genau das früher beobachtete Verhalten zeigte.

3. Sekundäre Wirkungen stofflicher Faktoren.

Einfluß kleiner Mengen von Sauerstoff in reinen Gasen.

J. J. Thomson diskutiert in seinem Buche (34) die Frage, ob vielleicht eine Analogie zwischen der Zerstäubung galvanisch glühender Drähte und der Kathodenzerstäubung bestehe, indem durch das Bombardement seitens der positiven Ionen die Oberflächenschichten der Kathode auf eine so hohe Temperatur gebracht werden, daß Energie ausstrahlt, die nicht durch Wärmeleitung ins Innere gelangt, und bemerkt im Anschluß hieran, daß es interessant sein würde, zu prüfen, ob die Anwesenheit selbst von Spuren Sauerstoffs die Zerstäubung der Kathode steigert, da sie eine starke Steigerung bei der eines glühenden Drahtes hervorruft.

Derartige Versuche stellte bereits Goldschmidt an, indem er die Zerstäubung in reinem Helium mit der in einem durch Luft bzw. Sauerstoff verunreinigten Gas verglich, doch konnte er keinen entsprechenden Effekt konstatieren.

Ich habe später bei Versuchen mit Platin, Gold, Palladium in Stickstoff und Argon beobachtet, daß eine minimale Änderung der Beschaffenheit der Gase eine deutlich merkbare Parallelverschiebung der $\Delta P/V$-Geraden zur Folge hatte. Wenn nämlich aus den schon sehr reinen Gasen im Gefäßinneren durch elektrolytisch auf einer Gefäßwand ausgeschiedenes Natrium auch noch die letzten Spuren Sauerstoff entfernt wurden, so wurde die Spannungsschwelle der Zerstäubung herabgesetzt und die Gerade lag im reineren Gas über der im unreineren. Anderseits rückte der Schwellenwert durch absichtlich spurenweise Verunreinigung der Gase hinauf, wobei jedoch nach neueren Beobachtungen sehr bald ein Maximum erreicht wird. Man braucht daher nicht einmal allzu ängstlich auf die Qualität der Gase zu sehen, um doch das oben ausführlich besprochene charakteristische Verhalten zu finden.

Beschaffenheit der Kathode.

Oxydschichten. — Von weit größerer Bedeutung als die absolute Reinheit der Gase ist — namentlich bei den unedleren Metallen — die Beschaffenheit der Elektroden.

Eine nicht oder kaum wahrnehmbare Oxydschicht, wie sie ja viele Metalle von vornherein durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs haben,

verhindert unter Umständen vollständig die Zerstäubung. Hierbei kommt bisweilen ein „Zerstäubungsverzug“ zustande, der darin besteht, daß das Zerstäuben erst eine — mitunter lange — Zeit nach Stromschluß beginnt, wenn durch die Entladung selbst eine Reinigung der Kathode eingetreten ist. Derartiges wurde u. a. bei Aluminium, Zink, Kadmium beobachtet (17, 18, 47). Bei edleren Metallen wird durch eine geringe Oxydation der Kathode die Zerstäubung dem Betrage nach herabgesetzt, findet aber im übrigen gleichmäßig statt.

Okkludierte Gase. — Wie J. J. Thomson an der oben zitierten Stelle, hat auch schon Berliner (49) die kathodische Zerstäubung zu dem Zerstäuben galvanisch glühender Drähte in Parallele gebracht, und da er nachzuweisen versucht hat, daß für das Zerstäuben glühender Metalle das Vorhandensein okkludierter Gase Vorbedingung sei, indem dieses wahrscheinlich auf rein mechanischem Wege während seines Entweichens die Zerstäubung bewirke, sprach er die Vermutung aus, daß entweichende Gaseinschlüsse in gleicher Weise die kathodische Verstäubung bedingen. Auch Thomson scheint es so, als ob die im Metall absorbierten Gase „einen beträchtlichen Einfluß auf die Zerstäubung und den Austritt der Elektrizität aus der Kathode“ haben.

Goldschmidt versuchte den Einfluß vom Metall aufgenommener Gase dadurch zu erproben, daß er Platinkathoden verwendete, die elektrolytisch oder auf anderem Wege mit Sauerstoff oder Wasserstoff beladen waren, konnte jedoch keinen Einfluß der Gasbeladung auf die Zerstäubung feststellen. Ebensowenig spricht dafür die von mir öfters gemachte Beobachtung, daß die Regelmäßigkeit in der Zerstäubung nicht beeinträchtigt wurde, wenn die Kathode während eines Versuchs zum Glühen kam, ohne daß andere Störungen eintraten.

Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. — In diesem Zusammenhang sei noch einmal kurz erwähnt, daß auch eine physikalische Oberflächenänderung die normale Zerstäubung beeinflussen kann. So beobachtete ich, daß die Zerstäubung bei einer größeren Zahl von Versuchen, die mit der gleichen Kathode angestellt wurden, einer bestimmten Geraden folgte, wobei die Spannungen in beliebiger Ordnung gewählt werden konnten; plötzlich ging sie dann auf eine steilere Gerade über, der sie wieder für mehrere Versuche folgte, um schließlich ganz unregelmäßig zu werden.

4. Begleit- und Folgeerscheinungen der Zerstäubung.

Die in diesem Abschnitte anzuführenden Erscheinungen sind keine integrierenden Bestandteile des Phänomens der kathodischen Zerstäubung;

sie haben auf den eigentlichen Vorgang keinen unmittelbaren Einfluß und kommen daher auch für seine Erklärung nicht in Betracht. Für den Experimentator aber sind sie nicht von ihm zu trennen, da sie teils eine Folge der mit Kathodenzerstäubung verbundenen Entladungsformen sind, teils Änderungen der Strömungsbedingungen verursachen können.

Druckänderungen während der Glimmentladung.

Es ist bekannt, daß sich die Entladungsröhren während des Stromdurchgangs „selbst evakuieren", wie anderseits auch eine Zunahme des Druckes oft beobachtet worden ist.

Beides muß nicht notwendig mit der Zerstäubung der Kathoden in Zusammenhang stehen. Willows (50), der die Druckabnahme während der Entladung genauer untersucht hat, hat gezeigt, daß eine solche, wenngleich vermindert, auch in elektrodenlosen Röhren eintritt, und die Zunahme des Gasdrucks kann dadurch verursacht sein, daß durch die Entladung adsorbierte Gasreste von den Gefäßwandungen freigemacht werden.

Häufig aber gehen beide Erscheinungen von der Kathode oder dem zerstäubten Kathodenmetall aus.

Eine Druckvermehrung kann dadurch verursacht werden, daß dünne Oxyd- bzw. Hydroxydschichten durch den Strom zerlegt werden, indem entweder durch die auftreffenden positiven Ionen eine Dissoziation unter Bildung von gasförmigen Produkten eintritt oder aber die Kathodenoberfläche wie ein fester Elektrolyt wirkt und dementsprechend nur unter gleichzeitiger Zersetzung den Strom leitet. So erklärt sich, worauf Kohlschütter und Müller hingewiesen haben, daß die Geschwindigkeit der Druckzunahme gelegentlich derjenigen entspricht, die sie haben müßte, wenn für die Gasentwicklung aus den Elektroden das Faradaysche Gesetz gilt, wie Skinner (51) gefunden zu haben glaubte.

Eine Druckabnahme kann unter Mitwirkung des Kathodenmetalls auf dreifache Weise zustande kommen:

1. Es wird Gas von der Kathode aufgenommen, was wiederum entweder durch Okklusion oder durch chemische Bindung erfolgen kann.

Auf die erstere Ursache hat die Druckverminderung experimentell vielleicht nie unmittelbar zurückgeführt werden können, doch ergibt sich die Tatsache aus der häufig gemachten Beobachtung, daß namentlich Elektroden, die einmal in Helium oder Argon benutzt worden sind, diese Gase außerordentlich festhalten, und infolgedessen ihre

Spektren in Entladungsröhren sichtbar werden, noch ehe die Gase in die Röhre eingeführt werden (vgl. z. B. 52).

Die chemische Bindung durch das Kathodenmetall erfolgt bei den unedleren Metallen, sobald reaktionsfähige Gase wie Sauerstoff und Stickstoff, der unter den in Entladungsröhren herrschenden Bedingungen durchaus zu ihnen zu zählen ist, zur Füllung benutzt werden.

Solche Oxyd- bzw. Nitridschichten bedingen wenigstens teilweise, daß z. B. die in Spektralröhren viel benutzten Aluminiumelektroden nicht oder nur sehr wenig zerstäuben. Sie sind auf dem Aluminiummetall von vornherein vorhanden und lassen sich nicht durch mechanische oder chemische Reinigung bei der Vorbereitung zur Verwendung in Entladungsröhren beseitigen, weil sie sich an der Luft immer sofort regenerieren und die Oxydation ist gerade an blank polierten, frischen oder angeätzten Flächen oft sehr lebhaft und kann zu einer vollständigen Zerstörung des Metalls führen. Für gewöhnlich sind die Schichten zu dünn, um unmittelbar wahrgenommen zu werden. Ihr Vorhandensein kann aber bisweilen daran erkannt werden, daß der Glimmstrom z. B. in Wasserstoff das Metall bloßgelegt und dieses sich hernach beim Öffnen der Röhre unter dem Einfluß der Luft mit faserigem Aluminiumhydroxyd überzieht. Auch dadurch, daß sie den Kathodenfall herauf- oder herabsetzen, können Oxyd- oder Nitridschichten auf der Kathode die Zerstäubung beeinflussen.

2. Häufig reagiert ein Metall nicht als kompakte Kathode, wohl aber in zerstäubter Form mit dem Gasinhalt der Röhre und die Reaktion macht sich unmittelbar am Aussehen der Beschläge bemerkbar. Dies gilt auch für die edlen Metalle, die als Kathode kaum oxydiert werden, so daß, wie viele Beobachter angegeben haben, die Metalle in Wasserstoff mit anderer Farbe zerstäuben als in Luft. Goldschmidt hat in einigen Fällen die Menge des während der Entladung verschwundenen Gases aus der Druckabnahme berechnet und mit der Menge verglichen, die nötig wäre, um das gleichzeitig zerstäubte Metall in eine bestimmte Verbindung überzuführen. Für Sauerstoff ergaben sich so folgende Zahlen unter der Annahme, daß die Metalle die daneben stehenden Oxyde geben.

	ber.	gef.
Platin (PtO_2) . . .	0,28	0,29
	0,35	0,21
Silber (Ag_2O) . . .	0,38	0,21
	0,31	0,27
Gold (Au_2O_3) . . .	0,12	0,18
	0,1	0,18

Danach wurden das verstäubte Platin und Silber größtenteils in das normale Oxyd verwandelt, während bei Gold entweder sogar ein höheres Oxyd gebildet, oder, da ein Teil des Beschlags offenbar metallisch war, ein Teil des Gases durch Adsorption vom Beschlag aufgenommen wurde.

3. Auf eine physikalische Adsorption oder Okklusion durch das zerstäubte Metall wird man die Aufnahme von Gas dann zurückzuführen geneigt sein, wenn erwiesen ist, daß sie durch den Beschlag erfolgt, eine chemische Bindung aber nur schwer angenommen werden kann.

Schon Plücker (3) hat in einem besonderen Fall auf den Zusammenhang der Druckabnahme im Rohr mit der Überführung von Kathodenmetall zur Gefäßwand hingewiesen. In einer mit SO_2 gefüllten Röhre hörten die charakteristischen Entladungserscheinungen allmählich auf, indem das Gas verschwand; beim Anwärmen des Platinbeschlags kamen sie jedoch wieder zum Vorschein. „Die schweflige Säure hatte sich durch Wiedervereinigung ihrer Bestandteile von neuem gebildet. Diese hatten sich mit dem Platin in wenig stabiler Weise verbunden und durch Einwirkung der Wärme von diesem wieder getrennt.“ Ich kann aus eigener Beobachtung bestätigen, daß in der Tat SO_2, dessen Aussehen im Glimmrohr unverkennbar ist, vom dem Platinbeschlag beim Erhitzen wieder abgegeben wird, und nicht etwa Sauerstoff, so daß man nicht an eine chemische Bindung des Gases durch Oxydation von Platin denken kann.

Die Adsorption durch zerstäubendes Metall ist namentlich auch in den Edelgasen oft konstatiert worden. Bei Anwendung von Aluminiumelektroden in Argon habe ich sie selbst viel beobachtet, in den übrigen Edelgasen zeigte sie sich bei den spektroskopischen Untersuchungen von Valentiner und Schmidt (16) einerseits, Baly (53) andererseits und zwar am weitaus stärksten in Xenon, obwohl sie auch bei Helium bemerkbar war. Der Druck nahm im Xenon bis zum Aufhören der Entladung ab, doch machte Erwärmen der Aluminiumbeschläge für kurze Zeit wieder Gas frei. Soweit stimmen die Beobachtungen mit sonstigen Erfahrungen über Gasadsorption überein, da die Adsorption eines Gases durch ein bestimmtes Adsorbens um so größer zu sein pflegt, je leichter verdichtbar es ist.

Jedoch ist sehr bemerkenswert, daß eine Art selektiver Adsorption zu existieren scheint, indem bestimmte Metalle bestimmte Gase entgegen jener Adsorptionsregel aufzunehmen scheinen. Crookes (54) befreite Argon von Stickstoff durch zerstäubendes Platin; auch im

Gegensatz zu Helium wird Argon von Platin wenig adsorbiert, so daß Travers (55) hierdurch eine Reinigung des Argons von Helium durchführen konnte und dasselbe Verhalten zu einer Fraktionierung des Heliums benutzte, die seine Einheitlichkeit bewies. Neuerdings hat Claude (56) dieselbe selektive Adsorption von Helium aus Neon beobachtet. Er behandelte den feinen Metallbeschlag mit Salpetersäure und erhielt ein Gasgemisch, das außer Neon eine große Menge Helium enthielt.

Claude ist der Meinung, daß, solange noch Helium anwesend ist, sich die Entladung vorzugsweise durch seine Vermittlung vollzieht, und es daher natürlich sei, daß die Okklusion sich hauptsächlich auf dieses Gas erstrecke, doch bedürfen diese sehr interessanten Erscheinungen noch einer systematischen Untersuchung, ehe eine Erklärung für sie versucht werden kann.

C. Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen hinter der Kathode.

Während sich, wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, für die zerstäubende Wirkung der positiven Strahlen bestimmte Regeln und Gesetzmäßigkeiten aufstellen lassen, wenn sie als Angriff von Kathoden untersucht wird, ist der analoge Effekt bei eigentlichen Kanalstrahlen, d. h. solchen, die hinter der Kathode verlaufen, nur nach wenigen Richtungen auf seinen Zusammenhang mit bestimmenden Faktoren untersucht worden.

Der Grund liegt darin, daß die Erscheinungen hier viel schwächer zutage treten und der Betrag der Zerstäubung nur sehr schwer messend verfolgt werden kann, anderseits auch die Bedingungen, unter denen sich ein den Kanalstrahlen ausgesetzter Stoff befindet, viel schwieriger zu definieren sind.

Bei dieser Sachlage gewinnt die Frage Bedeutung, wieweit die Erfahrungen an der Kathode verallgemeinert und auf die eigentlichen Kanalstrahlen übertragen werden dürfen. Um sie zu beantworten, wurden zuerst vom Verfasser Versuche angestellt (43), die sich auf die Wirkung der verschiedenen stofflichen Faktoren bezogen.

In einem 3 cm weiten, 30 cm langen Entladungsrohr wurden an einer Kathode aus feinmaschigem Drahtnetz Kanalstrahlen mit Hilfe eines Induktoriums erzeugt und auf verschiedene Metalle, die in Blechform 4,5 cm hinter der Kathode ableitbar auf einem Träger befestigt waren, zur Einwirkung gebracht. Aus den Strahlen war ein für alle Versuche gleichartiges Bündel durch ein oben bis auf 7 mm geschlossenes Einsatzrohr ausgeblendet, welches gleichzeitig die durch Verstäubung

bestrahlter Metalle entstehenden Beschläge auffing. Es kamen mehrere ganz gleiche Einsatzröhren zur Verwendung, damit die Beschläge, die bei einer Versuchsdauer von $1^1/_2$ Stunden noch unwägbar blieben, so gut als möglich miteinander verglichen werden konnten. Die Beschläge auf den Auffanggläsern waren gegen das Metall hin scharf abgegrenzt und setzten 1—2 mm über der Höhe des Trägers an. Die Kanalstrahlen wurden zunächst einfach in Luft erzeugt.

Obwohl so eine genaue Vergleichung der Zerstäubbarkeit nicht möglich war, ergab sich doch sofort unzweifelhaft, daß sie bei verschiedenen Metallen verschieden ist. In gleichen Zeiten und unter gleichen Bedingungen gab Aluminium keinen, Kupfer einen sehr geringen, Gold einen deutlichen und Platin einen bereits schwach spiegelnden Beschlag. Die Reihenfolge entsprach also ungefähr der, in der dieselben Metalle als Kathode verstäuben.

Von noch größerem Interesse war der Vergleich ein und desselben Metalls in Luft und in Wasserstoff, wobei sich namentlich für Platin, aber auch für Gold ein deutlicher Unterschied ergab, indem der Beschlag in Luft wesentlich intensiver war als in Wasserstoff, obwohl sich die Kanalstrahlen in letzterem viel weiter ausbreiteten. Die doppelte Abhängigkeit von der Natur des Gases und des Metalls, die bei der Kathodenzerstäubung vorhanden ist, gilt also auch für die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen.

In einer späteren Mitteilung habe ich weiteres Beweismaterial hierfür und für die wesentliche Identität beider Erscheinungen überhaupt beigebracht (45).

Ich ließ Kanalstrahlen auf Stoffe einwirken, die gleichzeitig auch als Kathoden verwendbar sind, d. h. außer auf Metalle, auf einige metallische Leitfähigkeit zeigende Verbindungen, und beobachtete im gleichen Gas immer denselben Effekt, allerdings meistens mit bedeutender Verschiedenheit in der Stärke; beim gleichen Stoff aber war in Argon auch unter den Kanalstrahlen eine Wirkung meist rascher und deutlicher zu erzielen als in Stickstoff, in diesem wieder rascher und deutlicher als in Wasserstoff.

Die Zerstäubung der Metalle war bisweilen nur an einer Veränderung der Oberfläche zu bemerken. Kamen sie als dünne Schichten auf poliertem Glas, wie sie durch kathodische Zerstäubung oder chemische Reduktion erhalten werden, zur Anwendung, so war das Glas unter den getroffenen Stellen angegriffen, und nach dem Ablösen des Metalls mit Säure eine Färbung auf ihm sichtbar, die sich nicht leicht durch

Abreiben entfernen ließ, wie denn auch ohne Metallbeschlag das Glas rauh gemacht wurde.

Leitende Verbindungen, wie Kupfersulfür, Schwefelsilber etc., wurden sowohl als Kathode wie als Zielscheibe für Kanalstrahlen, teils als solche zerstäubt wie Metalle, teils zersetzt, indem etwa nur das Metall zurückblieb.

Dieser letztere Effekt leitet hinüber zu Erscheinungen, die vielfach als „chemische Wirkungen" von Kanalstrahlen betrachtet worden sind, in ihrem Wesen sich aber nicht erweislich von der zerstäubenden Wirkung unterscheiden.

Über derartige Vorgänge sind zu einer Zeit, als nur einige vereinzelte Beobachtungen vorlagen, zuerst von G. C. Schmidt (39) systematische Versuche angestellt worden.

Schmidt ging aus von der früher von ihm festgestellten Tatsache, daß durch Kathodenstrahlen Verbindungen einer höheren Wertigkeitsstufe in solche einer niederen übergeführt werden können, indem $FeCl_3$ in $FeCl_2$, $HgCl_2$ in $HgCl$, $NaCl$ in Natriumsubchlorid übergehen. Er schrieb danach den Kathodenstrahlen „stark reduzierende Eigenschaften" zu und nahm zu deren Erklärung an, „daß ein negatives Elektron der Kathodenstrahlen eine positive Valenzladung des Metalls im Salze sättige und daß dieses dadurch in einen minderwertigen Zustand übergeht". In entsprechender Weise erwartete er von den Kanalstrahlen mit ihrer positiven Ladung eine Oxydationswirkung.

Zur Erzeugung der Kanalstrahlen diente eine mit vielen Löchern versehene Kathode aus Aluminiumblech in einem etwa 30 cm langen Rohr; die bestrahlten Substanzen wurden in ein unter der Kathode eingekittetes Körbchen aus Drahtgeflecht gebracht, das ebenso wie die Kathode zur Erde abgeleitet werden konnte; als Röhrenfüllung dienten Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Beobachtungen beziehen sich zunächst auf Lumineszenzerscheinungen von Salzen, und stehen somit in näherem Zusammenhang mit den von E. Wiedemann und Schmidt durchgeführten Untersuchungen über die Lumineszenz unter Kathodenstrahlen. Es zeigte sich, daß, während im Kathodenlumineszenzspektrum eine Farbe vorzuherrschen pflegt, bei den Kanalstrahlen nur im ersten Augenblick eine charakteristische Färbung zu beobachten war, nach kurzer Zeit aber das Fluoreszenzlicht weißlicher wurde dadurch, daß alle Farben des Spektrums auftraten. Dies hing offenbar zusammen mit der Zersetzung, die alle Salze unter den Kanalstrahlen rasch erlitten, und die

es sehr erschwerte, genaue Angaben zu machen. Soweit sich jedoch beurteilen ließ, stimmten die Farben im allgemeinen mit den unter Kathodenstrahlen beobachteten überein, und waren in Wasserstoff und Sauerstoff identisch.

Schon vorher hatte W. Wien (38) beobachtet, daß Oxyde, die aus den Metallen durch Verbrennen in Luft erhalten worden waren (MgO, ZnO, Al_2O_3), leuchten, aber ihr Leuchten rasch verlieren, und daß wasserhaltige Oxyde ein solches überhaupt nicht zeigen. Wien hielt für möglich, daß die Fluoreszenz Peroxyden zukomme, die sich ja in der Tat allgemein bei der direkten Oxydation von Metallen bilden, und daß diese höheren Oxyde bei der Bestrahlung unter Sauerstoffabgabe zersetzt werden.

Demgegenüber suchte G. C. Schmidt die Verschiedenheit damit zu erklären, daß beim Verbrennen von Metallen „feste Lösungen“ spurenweiser Beimengungen in den Metalloxyden entstehen, während sich bei der Darstellung durch Fällung nur inhomogene Gemenge bilden, die nach den bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen gemachten Erfahrungen keine Fluoreszenzfähigkeit zeigen.

Inzwischen hatte J. Tafel (40), um die Natur der von W. Wien festgestellten Erscheinung aufzuklären, das Verhalten des Zinkoxyds unter Kanalstrahlen näher verfolgt, bei dem die Abnahme der Fluoreszenz mit einer Farbenänderung verbunden ist. Das aus Metall sorgfältig bereitete, anfänglich unter Kanalstrahlen sehr stark leuchtende Zinkoxyd färbte sich allmählich braun, während das Vakuum gleichzeitig schlechter wurde, die Fluoreszenz nahm ab und war schließlich nur sehr gering. Zugleich hatte das Zinkoxyd seine ganze Konsistenz geändert; das voluminöse Pulver war dichter geworden und haftete an den Glaswänden; eine durch Wägung nachweisbare Veränderung war jedoch nicht eingetreten. Man konnte reinem Zinkoxyd durch starkes Pressen dasselbe äußere Ansehen geben, das es unter den Kanalstrahlen allmählich annahm und ihm dadurch seine Fluoreszenzfähigkeit nehmen; durch heftiges Glühen wurde zwar die Farblosigkeit unter Umständen wieder hervorgerufen, aber die Fluoreszenz blieb immer hinter demjenigen frischer Präparate zurück. Zinkoxyd, das durch Fällung und Glühen erhalten worden war, leuchtete nicht, und Tafel glaubt hiernach, daß man mindestens 3 Formen von Zinkoxyd zu unterscheiden hat, eine gelbbraune und zwei weiße, von denen nur eine weiße leuchtet. Alles in allem hatte es den Anschein, als ob die Fluoreszenz und Färbung durch Kanalstrahlen nur auf einer Druck- und Stoßwirkung materieller Teilchen beruhte, und dem entspricht es, daß auch durch

Einwirkung von Kathodenstrahlen die gleichen Veränderungen hervorzurufen waren, wie durch mechanischen Druck und Kanalstrahlen.

G. C. Schmidt (41) stellte den Beobachtungen Tafels erneut den Satz entgegen, daß Oxyde „in absolut reinem Zustande nicht fluoreszieren, sondern nur, wenn sie ein anderes Oxyd in fester Lösung enthalten", und suchte dies zu beweisen, indem er an Al_2O_3 eine rote Fluoreszenz durch Spuren von Chromoxyd hervorrief, und durch sorgfältige Reinigung ein nichtleuchtendes Aluminiumoxyd herstellte.

J. Tafel (42) wies demgegenüber darauf hin, daß die Hauptsache seiner Beobachtungen darin liege, daß ein zweckmäßig präpariertes Zinkoxyd anfangs leuchte, dann seine Leuchtkraft verliere, und das Leuchtvermögen auch durch mechanischen Druck aufgehoben werden könne. Dies aber wird in der Tat durch die Versuche und die Theorie von Schmidt nicht erklärt.

Der Verfasser hat ebenfalls mit Zinkoxyd von verschiedener Darstellungsart, aber gleichem Reinheitsgrade Versuche angestellt und ziemlich komplizierte, noch nicht ganz geklärte Erscheinungen angetroffen (45). Es ist kein Zweifel, daß dasselbe Zinkoxyd ohne Änderung seiner chemischen Beschaffenheit in Formen gebracht werden kann, die entweder zum Fluoreszieren kommen oder nicht kommen.

Neben diesen Erscheinungen, die in ihrem Mechanismus nicht ganz aufgeklärt, aber auf Stoß- oder Druckwirkung der Kanalstrahlen zurückführbar sind, sind einfache chemische Veränderungen der bestrahlten Stoffe etwas sehr Gewöhnliches. Wie Wehnelt (37) zuerst beobachtete, wird eine in den Weg von Kanalstrahlen gebrachte Kupferplatte oxydiert. G. C. Schmidt (39) suchte zu ermitteln, ob hierin eine indirekte Wirkung der Kanalstrahlen vorliege, indem etwa das Metall oberflächlich stark erhitzt werde oder der Sauerstoff durch Spaltung in Atome reaktionsfähig gemacht werde. Die erstere Möglichkeit prüfte er, indem er rotes Quecksilberjodid, das sich bei relativ geringer Temperaturerhöhung in seine gelbe Modifikation umwandelt, den in Sauerstoff erzeugten Kanalstrahlen aussetzte. Es konnte wohl bald eine Zersetzung des Salzes, nicht aber die Bildung der gelben Form wahrgenommen werden, so daß keine beträchtliche Erwärmung der bestrahlten Substanzen stattfinden kann. Für den Angriff durch aktivierten Sauerstoff sprach, daß die Oxydation auch an Stellen stattfand, die nicht unmittelbar von den Kanalstrahlen getroffen wurden. Auch andere Metalle, wie Kadmium, Aluminium, Zink, wurden oxydiert, während Silber, Gold, Platin keine Veränderung zeigten, andere Verbindungen, wie $HgCl$ durch die Sauerstoffkanalstrahlen nicht oxydiert, sondern

zersetzt wurden. In Wasserstoff wurde ebenfalls Zersetzung verschiedener Salze beobachtet, und zwar auch hier an Stellen, die vor unmittelbarer Einwirkung der Strahlen geschützt waren. Besonders charakteristisch ist, daß sowohl unter Sauerstoff wie unter Wasserstoffkanalstrahlen *Na*-Salze, auch wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, hell die *D*-Linie emittieren.

G. C. Schmidt faßte seine Beobachtungen dahin zusammen, daß Kanalstrahlen stets zersetzend wirken, und zwar sowohl auf das Gas wie auf die bestrahlte Substanz. Ist der Gasinhalt Sauerstoff, so wird dieser gespalten; der atomistische Sauerstoff wirkt auf etwa vorhandene oxydable Stoffe ein und täuscht so eine oxydierende Wirkung der Kanalstrahlen vor. Ist der Gasinhalt Wasserstoff, so werden Reduktionswirkungen wahrgenommen; auch diese führt Schmidt auf eine vorherige Spaltung des Wasserstoffs zurück, dessen Atome dann energischer reduzierend wirken.

Die Frage der Reaktionsfähigkeit von Kanalstrahlen gewann neuerdings Interesse durch eine Mitteilung von v. Dechend und Hammer, welche spezifische chemische Wirkungen zur Analyse von Kanalstrahlen zu benutzen suchten. Zu den bisher besprochenen Versuchen wurden die Kanalstrahlen, so wie sie an einer durchlochten Kathode entstehen und in dem Raume dahinter im gleichen Gas verlaufen, benutzt. Unter solchen Umständen aber bilden sie ein inhomogenes Bündel von Strahlen nicht nur verschiedener Masse, sondern auch verschiedener Ladung, das durch ein magnetisches Feld in mehrere Teile zerlegt werden kann. Die magnetische Ablenkung steht in einem einfachen Verhältnis zur Masse des Strahlenteilchens, so daß aus ihrer Größe bei gegebenen Bedingungen Schlüsse auf die stoffliche Natur der im Kanalstrahl bewegten materiellen Teilchen gezogen werden können.

v. Dechend und Hammer ließen nun Kanalstrahlen, die in einem besonderen Entladungsraum erzeugt wurden, in ein sehr hohes Vakuum treten, und zerlegten das eintretende Bündel durch ein magnetisches und elektrisches Feld, deren Kraftlinien parallel zueinander liefen. Die so abgelenkten Strahlen schneiden eine senkrecht zur ursprünglichen Strahlrichtung gelegte Ebene in Gestalt von Parabeln, von denen je eine jeder Gruppe von Ionen, die dasselbe Verhältnis von Ladung zu Masse, aber variierende Geschwindigkeit haben, zukommt.

Die Parabeln können als Phophoreszenzstreifen auf lichtempfindlichen Schirmen beobachtet oder photographisch fixiert werden, und v. Dechend und Hammer wiesen auf diese Art — teilweise in Bestätigung früherer Versuche von Thomson — das Vorhandensein

einer ganzen Anzahl von Ionenarten, die teils aus der angewendeten Gasfüllung des Beobachtungsraumes, teils aus den Hahnfetten und dem Quecksilber stammten, nach. Um jedoch noch in anderer Weise die materielle Verschiedenheit der Kanalstrahlen der verschiedenen Elemente zu beweisen, ließen sie Strahlen, die in Schwefelwasserstoff erzeugt waren, auf eine dünne, versilberte Glasplatte fallen. Bereits nach kurzer Zeit zeigte sich, daß verschiedene Strahlenteile eine verschiedene Wirkung ausübten. Der unablenkbare Teil rief einen scharfen, dunklen Fleck hervor, ferner traten mehrere dunkle, positive Parabeln auf, die schweren Ionen, darunter vermutlich S_2-Ionen, zugeschrieben werden mußten.

Die getroffenen Stellen erwiesen sich als unempfindlich gegen chemische und mechanische Angriffe, indem an den getroffenen Stellen Salpetersäure den Spiegel nicht ablöste und dieser sich auch nicht durch Reiben entfernen ließ, während die Wasserstoffbilder nur als schwache Hauchbilder zu beobachten waren, so daß hier eine zweifellose Differenzierung in der Wirkung der Kanalstrahlen verschiedener Elemente vorliegt.

Dies entspricht einerseits der herrschenden Anschauung, die in den Kanalstrahlen atomistische geladene oder ungeladene Strahlen sieht, welche ihre chemische Eigenart bewahrt haben, anderseits den Wirkungen, die man an der Kathode beobachtet und sich ja durch dieselben Strahlen hervorgebracht denken muß. Auch dort rufen, wie gezeigt wurde, Strahlen verschiedener Elemente verschiedene Wirkungen hervor, und diejenigen im Wasserstoff sind wesentlich geringer, als die in schweren Gasen.

v. Dechend und Hammer sehen in den beobachteten Änderungen „spezifische chemische Wirkungen“ in dem Sinne unmittelbarer Reaktion des Kanalstrahls mit dem bestrahlten Metall. Hier aber kommen sie vollständig zusammen mit den Vorstellungen, von denen seinerzeit der Verfasser für die Kathodenzerstäubung ausgegangen war. Auch sie halten für möglich, daß unter den ungewöhnlichen Bedingungen Verbindungen eines vom gewöhnlichen abweichenden Typus entstehen könnten, und entwickeln weiter von hier aus den ebenfalls vom Verfasser schon dargelegten Gedanken, daß diese Kanalstrahlenreaktionen in eine Chemie der extremsten Temperaturen hineinführen würden.

Diese Berührung veranlaßte den Verfasser, aus einem größeren Beobachtungsmaterial einige allgemeine Erfahrungen über chemische Reaktionen durch Kanalstrahlen mitzuteilen.

Die Versuche sind nicht mit homogenen Kanalstrahlen ausgeführt,

auch waren Beobachtungs- und Entladungsraum nicht voneinander getrennt, so daß der Strahl in dem gleichen Gas, in dem er erzeugt war, bei relativ hohem Druck (0,01—0,04 mm) verlief, doch hat man es unter diesen Bedingungen bekanntlich hauptsächlich mit dem neutralen Teil der Strahlung zu tun, dem eigentlichen von Goldstein so bezeichneten Kanalstrahl, der nach v. Dechend und Hammer eine wesentlich größere „chemische“ Wirkung ausübt als die geladenen. Die unmittelbar mit solchen Strahlen angestellten Beobachtungen wurden dadurch noch etwas erweitert, daß die an der Kathode selbst auftretenden Erscheinungen bis zu einem gewissen Grade als gleichwertig benutzbar befunden wurden, wie oben schon ausgeführt wurde.

Hierbei nun war in keinem Falle eine spezifische chemische Reaktion sicher beweisbar, während gewöhnliche chemische Veränderungen sehr häufig auftraten, und zwar sowohl als Zersetzung wie als Neubildung von Verbindungen. An dieser waren entweder Stoffe, die primär als Zersetzungsprodukte entstanden waren, oder die Füllgase beteiligt.

Ob in letzterem Falle der Kanalstrahl so unmittelbar als individuelles Atom reagiert, wie es v. Dechend und Hammer annehmen, kann fraglich sein. Es hat mehr den Anschein, als ob die primäre Wirkung der Kanalstrahlen verschiedener Elemente von ihrer besonderen chemischen Natur unabhängig ist, und nur mit der Schwere zunimmt, was ja an sich mit den Beobachtungen von v. Dechend und Hammer nicht in Widerspruch stehen würde. Auf jeden Fall läßt sich auch die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen als ein sekundärer Effekt erklären, hervorgerufen durch den Stoß von Kanalstrahlen gegen zwei in einer Oberflächenschicht nahe zusammengelagerte Stoffe. Mit der Erörterung dieser Möglichkeiten würde aber vorläufig das Gebiet des experimentell Bewiesenen verlassen und in die im nächsten Kapitel behandelten Deutungsversuche der Wirkungen von Kanalstrahlen eingetreten werden.

III. Die theoretische Deutung der Zerstäubungserscheinungen.

Es ist selbstverständlich, daß im Verlaufe der mehr als 50 Jahre, innerhalb deren die Zerstäubung durch Kanalstrahlen immer wieder beachtet und untersucht worden ist, mancherlei Ansichten über die Ursache des Vorgangs ausgesprochen wurden.

Die ältesten Beobachter, wie Plücker, Gassiot, Wright u. a. haben sich keine nähere Vorstellung gebildet, wie die Erscheinung zustande kommt, doch ist bemerkenswert, daß sie sie nicht als eine

eigentliche Verdampfung ansahen, was vielleicht am nächsten gelegen hätte.

Plücker bemerkt ausdrücklich:

„Die Aussendung leuchtender Platinpartikel von der negativen Elektrode muß namentlich in demjenigen Falle auffallend erscheinen, wo — — — eine Erwärmung der negativen Elektrode kaum nachweisbar sein würde“, und auch nach der Ansicht von Puluj „kann kein Zweifel obwalten, daß einzelne Elektrodenteilchen durch den elektrischen Strom mechanisch (nicht durch Verdampfen) losgerissen und senkrecht zur Oberfläche der Elektrode von derselben weg mit einer relativ sehr großen Geschwindigkeit fortgeschleudert werden“. Diese mit statischer negativer Elektrizität geladenen Metallteilchen sollten seiner Meinung nach da, wo sie auf die Gasteilchen stoßen, aus ihrer geraden Bahn abgelenkt werden und sich an der Glaswand ablagern.

Erst Hittorf betrachtete die Zerstäubung als eine „Folge der hohen Temperatur, welche das Gas an der Oberfläche der Kathode schon bei mäßiger Stromstärke annimmt“, und meinte: „Die meisten Metalle verdampfen unter dem geringen Druck der Gase, noch ehe sie Glühtemperatur angenommen haben“. Wächter und Wiedemann aber scheinen nach gelegentlichen Bemerkungen der gleichen Ansicht zu sein. Gegenüber diesen Anschauungen, die zwar im Gegensatz zueinander stehen, aber doch die Kathodenzerstäubung als einen mit der Glimmentladung regulär verbundenen Vorgang ansehen, nimmt Berliner einen gänzlich abweichenden Standpunkt ein, indem er der Zerstäubung den Charakter einer mehr zufälligen Erscheinung gibt. In einer größeren Arbeit über das Zerstäuben galvanisch erhitzter Drähte suchte er, wie oben schon berührt, den Nachweis zu erbringen, „daß notwendige Bedingung für das Zerstäuben glühender Metalle das Entweichen okkludierten Gases ist“. Er nahm an, daß das austretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege bewirkt, und erklärte danach, ohne besondere Versuche zu machen, auch für das Zerstäuben von Kathoden das Vorhandensein von okkludiertem Gas als Bedingung, wenn auch im übrigen vielleicht elektrische Kräfte mitwirkten. Es ist schon gezeigt worden, daß diese Annahme vom Experiment nicht bestätigt wird.

Sieht man von dem zuletzt angeführten Erklärungsversuch ab, so bewegen sich die Ansichten auch in der Folgezeit zwischen den beiden Gegensätzen, die in den Anschauungen der älteren Forscher zutage treten: die einen vermuten in der Zerstäubung einen rein elektrischen, die anderen einen im wesentlichen thermischen Vorgang.

Eine Verbindung des einen mit dem anderen liegt nach der Meinung von Crookes vor. Dieser betrachtet die Oberfläche des Metalls unter molekular-kinetischen Gesichtspunkten und denkt sich, daß die Geschwindigkeit der Metallmoleküle durch die elektrischen Kräfte so gesteigert wird, daß einige von ihnen aus dem Bereich der Massenanziehung oder Kohäsion hinausgelangen und von der Elektrode wegfliegen. Eine elektrostatische Ladung soll also dieselbe Wirkung haben wie Zuführung von Wärme: „This electrical volatisation or evaporation is very similar to ordinary evaporation by the agency of heat". — Granquist faßte seinen Eindruck dahin zusammen, „daß weder die hohe Temperatur der Kathode und die hiervon hervorgebrachte Verdampfung, noch die elektrische Entladung allein genügen, um das Phänomen zu erklären", versuchte aber selbst nicht, eine Erklärung zu geben.

Auf ein ganz anderes Gebiet suchte ich bei Beginn meiner Versuche die Erscheinung zu verlegen, indem ich sie als einen chemischen Vorgang ansprach, und statt einseitig eine Zerstäubung der Kathode, einen „kathodischen Angriff durch verdünnte Gase" ins Auge faßte. Die Hypothese war: Kathoden in verdünnten Gasen werden dadurch angegriffen, daß sich endotherme flüchtige Metall-Gasverbindungen bilden, die hernach unter Abscheidung von Metall wieder zerfallen. Die Reaktion sollte sich zwischen dem Kathodenmetall und den atomistischen Trägern des Glimmstroms, die zur Kathode gelangen, vollziehen, und der Ausgangspunkt war die Überlegung, daß ein Element als Atomstrahl mit ungleich größerer kinetischer Energie auf ein zweites zur Einwirkung gebracht werden kann, als es selbst bei den höchsten Temperaturen geschieht. Die positiven Strahlen treffen auf das Metall, nachdem sie die im Kathodenfall gemessene Spannungsdifferenz zwischen der negativen Glimmschicht und der Kathode ohne Zusammenstoß mit anderen Atomen durchlaufen haben und bringen eine kinetische Energie mit, die nach $e = \varepsilon \cdot V$ aus Kathodenfall und Einheitsladung berechnet werden kann. Die so erhaltenen Werte sind außerordentlich viel größer als die der mittleren Energie der Moleküle eines Gases bei irgendeiner erreichbaren Temperatur. So betrachtet, sind die Kanalstrahlen bestimmt gerichtete Moleküle mit sehr großer Bewegungsenergie in einem im übrigen kalten Gas. Da aber die Energie einer geordneten Bewegung weit vollständiger in andere Energieformen überführbar ist, als die einer ungeordneten, wie es die der Moleküle in einer gleichmäßig temperierten Gasmasse ist, so ist „hier speziell die Möglichkeit zur Entstehung von Verbindungen gegeben,

deren Bildung einen auf rein thermischem Wege nicht zu beschaffenden Aufwand von Energie erfordert. Derartige Verbindungen werden aber wegen ihres großen Energieinhalts äußerst unbeständig sein und, beim Erkalten aus ihrem Existenzbereich gelangt, explosionsartig zerfallen, wenn sie sich nicht in beständigen Verbindungen umlagern können. Wir haben also einen Vorgang, der durch die Gleichung $M + X \rightleftarrows MX$ wiedergegeben ist, und im Sinne $\rightarrow$ unter starkem Energieverbrauch verläuft, wenn M das Kathodenmetall, X das die Röhre füllende Gas und MX die flüchtige Verbindung bezeichnet".

Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Zerstäubbarkeit von den physikalischen Bedingungen entspricht dem, was aus dieser Vorstellung gefolgert werden muß.

Die Menge MX nimmt zu mit der Menge der gleichzeitig an die Kathode herangebrachten Atomstrahlen X, d. h. die fortgeführte Menge Metall wächst mit der Stromstärke. Je größer die von den Strahlen im Momente der Einwirkung abgebbare Energie ist, desto mehr wird das Gleichgewicht nach der Seite des Energieverbrauchs, d. h. zugunsten der Bildung von MX, verschoben: die Zerstäubung wächst mit dem Kathodenfall.

Eine Vervollständigung des Bildes in der Richtung spezifisch chemischer Anschauungsweise wurde darin gesehen, daß die verschiedenen Metalle unter sonst gleichen Bedingungen im Verhältnis von Äquivalentgewichten zerstäuben, anders ausgedrückt, bei der Zerstäubung Valenzen betätigen. Da nun chemische Verbindungen nach allgemeiner Vorstellung durch Ausgleich von Valenzen verschiedener Atome zustande kommen, so würden, wenn die Zerstäubung auf der Bildung von Verbindungen beruht, auch die Atome des positiven Strahls Valenzen betätigen, woraus wiederum folgen würde, daß auch an den „nullwertigen" Elementen bei den Bedingungen, unter denen sie auf das Kathodenmetall treffen, Valenzen zur Entwicklung kommen. Das aber könnte etwa durch Abschleuderung von ein oder mehreren elektrischen Elementarquanten infolge des heftigen Aufpralls auf die Kathode geschehen, da ja das Wesen der Valenz vielfach in der Aufnahme oder Abspaltung von Elektronen gesehen wird. Mit steigendem Atomgewicht nimmt nach sonstigen Erfahrungen die Leichtigkeit, mit der eine Abschleuderung von Elektronen eintritt, zu; so würde sich unter chemischen Gesichtspunkten erklären, daß durch die gleiche Anzahl mit gleicher Energie gegen die Kathode geschleuderter Atome mit zunehmender Schwere des Füllgases wachsende Mengen Metall

fortgeführt werden: an den schwereren Gasatomen werden leichter mehr Valenzen entwickelt, und mehrwertige Atome binden eben mehr Metall.

Diese Vorstellungen sollten die Zerstäubung durch Kanalstrahlen in ähnlicher Weise der einfachen Verdampfung gegenüberstellen, wie etwa die „Vergasung“ von Osmium- oder Iridiummetall auf dem Umwege über ein gasförmiges unbeständiges Oxyd der einfachen Verflüchtigung des Metalls durch hohe Temperatur im Vakuum, die doch mindestens denkbar ist.

Gleichzeitig und unabhängig deutete Ramsay (17) in einer Anmerkung dieselbe Erklärung für die Kathodenzerstäubung an, wobei er auch von denselben Beobachtungen wie der Verfasser ausging.

Zuvor schon hatte Stark in seinem Buche „Die Elektrizität in Gasen“ (33) die folgende Bemerkung über die kathodische Zerstäubung gemacht:

„In erster Linie haben wir die Zerstäubung als Verdampfung zu betrachten und auf die hohe Temperatur der Oberfläche der Kathode zurückzuführen“. Indem er dann auf Ausführungen hinweist, welche die Tatsachen erklären, daß „im Glimmstrom die Erwärmung der Kathode viel größer ist als diejenige der Anode, und zwar um so größer, je größer der Kathodenfall ist“, fährt er fort: „Es können die Metallmoleküle da, wo positive Ionen auftreffen, infolge von deren riesiger kinetischer Energie für kurze Zeit unmittelbar nach dem Auftreffen eine sehr hohe Temperatur von den positiven Ionen übernehmen, infolge davon in den Gasraum hineinverdampfen und dann an den Gefäßwänden sich wieder kondensieren. Je leichter ein Metall verdampft, desto leichter müßte es als Glimmstromkathode zerstäubt werden.“

Diese Sätze haben sich Fischer und Hähnel (23) gelegentlich einer Diskussion über die „chemische Theorie“ des Verfassers zu eigen gemacht und dabei die Zerstäubung für eine spezielle Art von Verdampfung erklärt. Sie haben, von da ausgehend, insbesondere die Unterschiede der Zerstäubbarkeit in verschiedenen Gasen auf deren verschiedenes Wärmeleitvermögen zurückzuführen versucht, indem sie sich vorstellten, daß die Gasfüllung eine Kühlwirkung auf die erhitzte Kathodenoberfläche ausübe. Bei kleiner Strombelastung wird die übrige Masse des Kathodenmetalls in hinreichender Weise die Ableitung der Wärme übernehmen und das Füllgas wird keine Rolle spielen; erst wenn durch einen vermehrten Aufprall von positiven Trägern größere Wärmemengen erzeugt werden, beginnt sich die Gasfüllung an der Wärmeabführung zu beteiligen, und der gut wärmeleitende und leicht-

bewegliche Wasserstoff z. B. wird eine energischere Kühlwirkung ausüben als Argon mit seinem viel geringeren Wärmeleitvermögen.

Durch die Heranziehung der Wärmeleitung als eines maßgebenden Faktors bei der Zerstäubung wird diese wieder vollständig zu einem thermischen Vorgang gestempelt. Stark wollte, wie er später (30) — ebenfalls bei Gelegenheit einer Diskussion über die Theorie des Verfassers — betonte, seinen Erklärungsversuch auf keinen Fall in diesem Sinne verstanden wissen, obwohl er die Erscheinungen unter „thermischen Wirkungen des Stroms" behandelt. Indessen ging aus seinen Sätzen, wie deren Ausgestaltung durch Fischer und Hähnel beweist, wohl kaum schon unzweideutig hervor, daß eine Emission von Metallmolekülen von der Auftreffstelle einzelner Kanalstrahlen erfolgte und somit die Zerstäubung als eine spezifische Wirkung der Kanalstrahlen anzusehen sei.

Dagegen hat Stark später seine Auffassung genau präzisiert. Die Theorie, die so entstanden ist, wird den experimentell bekannten Tatsachen der Zerstäubung gerecht, und hat den Vorteil, daß sie dieselben in Zusammenhang mit anderen aus der Natur der Kanalstrahlen folgenden Erscheinungen bringt.

Sie geht aus von den allgemein anerkannten Tatsachen, daß die Kanalstrahlen schnell bewegte materielle Teilchen von atomistischer oder molekularer Masse sind und daß sie beim Auftreffen auf feste Körper an dessen Moleküle kinetische Energie abgeben, anderseits aber auch wieder reflektiert werden können, wie mehrfach experimentell festgestellt ist. Hieraus ergibt sich folgende Vorstellung von dem Mechanismus der Zerstäubung durch Kanalstrahlen.

Ein Atomstrahl, der auf ein Atom an der Oberfläche eines festen oder flüssigen Körpers trifft, kann an dieses einen Teil seiner Bewegungsenergie abgeben (wobei er selbst eventuell reflektiert wird), und ihm unter Umständen eine Geschwindigkeitskomponente in seiner eigenen ursprünglichen Richtung erteilen. Dadurch wird das getroffene Atom in gewissem Sinne selbst zu einem materiellen Strahle, der seinerseits an einem anderen Atom reflektiert werden kann; erhält es dabei eine Geschwindigkeitskomponente nach außen, so wird es in den Gasraum übertreten, und von da entweder infolge von Bremsung wieder auf den von den Kanalstrahlen getroffenen Körper zurückkehren oder auf einer benachbarten Gefäßwand zur Ruhe kommen.

Die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen besteht also in der Emission sekundärer Atomstrahlen, wobei natür-

lich ein primärer Atomstrahl (Kanalstrahl) nacheinander auch mehrere Atome treffen und zur Emission bringen kann.

Die Zahl der emittierten Atome wird proportional der Zahl in der Zeiteinheit auftreffender Kanalstrahlen, d. h. der Stromstärke wachsen; bei konstanter Stromstärke ist eine Zunahme der Zerstäubung mit dem Kathodenfall zu erwarten, da dieser die kinetische Energie der Strahlen bestimmt, und mit steigender kinetischer Energie einerseits der Bruchteil der an ein getroffenes Atom abgegebenen Energie wächst, anderseits eine größere Anzahl von Atomen nacheinander durch denselben Strahl sekundär emittiert werden kann. Bei gleicher Stromstärke und gleichem Kathodenfall hängt dann weiter die zerstäubte Menge von der Natur des bestrahlten Körpers ab, indem die Masse des getroffenen Atoms für die dem stoßenden Strahl abgenommene Energiemenge maßgebend ist, und die Austrittsarbeit, welche das emittierte Atom beim Durchtritt durch die Oberfläche zu leisten hat, von einem Metall zum anderen verschieden groß ist. Die Art des Kanalstrahls und damit das Gas, in dem er erzeugt ist, kann auf die Größe der Zerstäubung dadurch einen Einfluß haben, daß nach den Stoßgesetzen um so mehr Energie abgegeben wird, je größer die Masse des Strahls ist.

Stark stellt hierüber folgende Überlegung an: Ist m_g die Masse eines Atomstrahls aus dem Gase, m_k diejenige eines Atoms der Kathode und sind v_{g^1} bzw. v_{k^1} ihre Geschwindigkeiten vor dem Stoße, v_{g^2} bzw. v_{k^2} danach, so liefert, wenn v_{k^1} relativ zu v_{k^2} Null ist, der Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße die Gleichung:

$$m_k \cdot v_{k^2} = m_g \left(v_{g^1} - v_{g^2} \right).$$

Wird der Stoß in erster Annäherung als elastisch angenommen, so gilt die Beziehung

$$m_k \cdot v_{k^2}{}^2 = m_g \left(v_{g^1}{}^2 - v_{g^2}{}^2 \right)$$

und durch Vereinigung beider Gleichungen ergibt sich:

$$v_{k^2} = 2 v_{g^1} = \frac{m_g}{m_g + m_k}.$$

Da die kinetische Energie eines Atomstrahls aus Kathodenfall und Einheitsladung ε in erg nach

$$\frac{1}{2} m_g v_g{}^2 = \frac{\varepsilon \cdot V}{300}$$

erhalten wird, so kann die vorstehende Gleichung umgeformt werden in

$$v_{k'} = 2\,\frac{\sqrt{m_g}}{m_g + m_k} \cdot \sqrt{2\,\varepsilon \cdot \frac{V}{300}}\,.$$

Ist m_k groß gegen m_g, so gilt in weiterer Annäherung

$$v_{k'} = 2\,\frac{\sqrt{m_g}}{m_k} \cdot \sqrt{2\,\varepsilon \cdot \frac{V}{300}}\,.$$

Die Geschwindigkeit, die ein Atom der Kathode erhält, ist hiernach proportional der Wurzel aus der Masse des stoßenden Atoms, so daß auch die Zerstäubung, da sie von dessen Geschwindigkeit abhängt, ihr parallel gehen wird.

Die Masse oder mehr noch das Volumen des Atomstrahls kann aber noch aus einem zweiten Grunde von Bedeutung werden. Aus der Kathode werden nur solche Atome emittiert werden, die an der obersten Schicht liegen, und zur Zerstäubung tragen daher nur die Stöße bei, die hier erfolgen. Je größer aber das Volumen eines stoßenden Atoms ist, desto wahrscheinlicher schlägt es schon in der obersten Schicht auf und veranlaßt es eine sekundäre Emission. Mit wachsender kinetischer Energie wird der Atomstrahl in tiefere Schichten eindringen und die dort erzeugten sekundären Strahlen werden dann unter Umständen nicht mehr aus dem Metall treten. So kann es kommen, daß die Zerstäubung mit steigendem Kathodenfall schließlich nicht regelmäßig weiter wächst, sondern, wie die Beobachtungen ergeben, auf einen Grenzwert gelangt.

Auch für den Schwellenwert der Zerstäubung läßt sich von den hier wiedergegebenen Vorstellungen über den Mechanismus des Zerstäubungsvorgangs aus eine Theorie geben, die Stark im Anschluß an Ausführungen über Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß folgendermaßen skizziert hat:

Nach seiner bekannten Valenztheorie sind die Atome in einem festen Metall durch elektrische Kraftlinien aneinander gebunden, welche von ihren negativen Valenzelektronen ausgehen und nach positiven Atmosphären verlaufen. Löst man ein Metallatom (neutrales Atom oder positives Metallion) aus der Bindung seiner Umgebung, so ist dabei eine Arbeit A zu leisten, welche die Schaffung von elektromagnetischer Energie an den in Mitwirkung gezogenen Valenzelektronen bedeutet. Für die Transformation der kinetischen Energie eines Atomstrahls $\frac{m}{2} v^2 = \varepsilon \cdot V$ in potentielle elektromagnetische Resonatorenenergie gilt daher das Quantengesetz entsprechend der Gleichung

$$\alpha \frac{m}{2} v^2 \geq \alpha \cdot \varepsilon \frac{V}{300} \geq A,$$

wo α den Wirkungsgrad dieser Umwandlung bedeutet. Hieraus folgt, daß erst von dem Werte $\frac{A}{\alpha}$ der kinetischen Energie oder des Kathodenfalls $S = \frac{300\,A}{\alpha \cdot \varepsilon}$ an die für die sekundäre Emission eines Atomstrahls notwendige Arbeit geleistet wird. Unter der Voraussetzung also, daß die Austrittsarbeit für die weitaus größte Zahl der getroffenen Atome den gleichen Wert hat, wird ein Schwellenwert existieren. —

Ich habe später (28) ausdrücklich erklärt, daß die von Stark entwickelte Theorie einen Fortschritt zur Erklärung der Zerstäubungserscheinungen bedeutet, und ich vorläufig keine Notwendigkeit sehe, unbedingt an einer „chemischen“ Theorie festzuhalten. Die spezifischen materiellen Faktoren, der Einfluß des Gases und des Metalls, die mich auf chemische Vorstellungen geführt hatten, finden auch in der Atomstrahlentheorie eben vermöge deren atomistischer Elemente Raum. Im einzelnen wird dieselbe vermutlich gerade nach der Seite des Individualisiert-Materiellen hin noch einigermaßen ausgebaut werden, sobald das experimentelle Material weiter vervollständigt ist. Letzteres ist vor allem erforderlich im Hinblick auf die auf atomistische Mengen bezogene Zerstäubbarkeit der Metalle und die Schwellenwerte der Zerstäubung. Auch der Einfluß, den die Gasfüllung auf die Zerstäubung hat, ergibt sich aus der Starkschen Theorie, die ihn nur auf die Unterschiede in den Massen der stoßenden Atomstrahlen zurückführt, höchstens der Richtung nach in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Jedoch ist im Institut des Verfassers eine Untersuchung dem Abschluß nahe, welche voraussichtlich die notwendige Ergänzung geben wird, ohne daß an den Grundlagen der Atomstrahlentheorie etwas geändert zu werden braucht.

(Eingegangen 23. März 1912.)

Die Deltastrahlen (Bericht).

Von N. R. Campbell.

(Mit 4 Figuren.)

Historischer Teil.

1. — Im Jahre 1904, als wir über die Natur der α-Strahlen noch nichts Sicheres wußten, versuchte J. J. Thomson[1]), durch direkte Versuche festzustellen, ob diese Strahlen positive Ladung trügen. Wenn sie in dieser Weise geladen sind, so muß eine α-Strahlen aussendende Substanz, die in ein hochgradiges Vakuum gebracht wird, positive Elektrizität verlieren, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die von dem zwischen den Elektroden herrschenden elektrischen Felde unabhängig ist, sofern das Feld nicht so stark ist, daß es die α-Strahlen selbst aufhält. Thomson fand indessen, daß eine Scheibe, die mit Polonium bedeckt war, das, wie man annahm, nur α-Strahlen aussandte, stets schneller negative Elektrizität verlor als positive. Wenn aber die Scheibe in ein Magnetfeld gebracht wurde, dessen Richtung der Platte parallel war, so hörte die Emission negativer Elektrizität auf, und die Scheibe verlor positive Elektrizität.

Infolgedessen schloß Thomson, daß das Polonium sowohl negativ geladene Strahlen aussandte als auch positiv geladene, und eine Untersuchung der Wirkung magnetischer und elektrischer Felder von verschiedenen Stärken ergab, daß die negativ geladenen Strahlen aus Elektronen bestehen müssen, die mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 2—3 Volt[2]) emittiert werden. Diesen Elektronen gab er den Namen „δ-Strahlen".

Bei einer hiervon unabhängigen Reihe von Beobachtungen, die er fast zur selben Zeit ausführte, und bei denen er Radium an Stelle des Poloniums benutzte, beobachtete Rutherford[3]) ähnliche Erscheinungen. Er zeigte weiter, daß die sich langsam bewegenden Elektronen nicht nur von dem radioaktiven Körper ausgesandt wurden, sondern auch von jedem beliebigen anderen Körper, auf den die α-Strahlen auf-

1) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 49, 1905.

2) In dieser Arbeit soll der Ausdruck „eine Geschwindigkeit von x-Volt" durchweg gebraucht werden, um eine Geschwindigkeit gleich jener zu bezeichnen, die ein Elektron beim Durchfallen einer Potentialdifferenz von x-Volt annehmen würde.

3) E. Rutherford, Phil. Mag. (6), **10**, 163, 1905.

trafen. Er vermutete, daß die δ-Strahlen, wenigstens teilweise, eine seitens der α-Strahlen erregte Sekundärstrahlung wären. Er versuchte nicht, die Geschwindigkeit der Strahlen zu bestimmen, glaubte aber, daß sie dünne Metallschichten durchdringen und Gase ionisieren könnten.

2. — Durch weitere Forschungen ist unsere Kenntnis von den δ-Strahlen nur wenig vermehrt worden. Slater[1]) hat gezeigt, daß sie von der Radium- und von der Thoriumemanation ausgesandt werden, und Messungen ihrer Geschwindigkeit sind seitens mehrerer Beobachter angestellt worden, von denen Ewers[2]), Logeman[3]), Moulin[4]) und Hauser[5]) genannt werden mögen. Die Messungen dieser Forscher wurden alle nach Methoden ausgeführt, die im Prinzip jener ähneln, die zum ersten Male von J. J. Thomson zur Bestimmung von e/m für „photoelektrische“ Elektronen angewandt worden ist, und die Ergebnisse dieser Messungen stimmten nicht sehr gut miteinander überein. Die gefundenen Werte von e/m lagen zwischen $1{,}1\cdot10^7$ und $1{,}5\cdot10^7$, während die Geschwindigkeiten zwischen 15 Volt und 30 Volt lagen. Die Übereinstimmung war gut genug, um kaum einen Zweifel darüber zu lassen, daß die Strahlen tatsächlich Elektronen waren, und daß die Geschwindigkeit, mit der sie ausgesandt wurden, wenn überhaupt, so jedenfalls nicht viel größer war als die, welche erforderlich ist, damit sie die Atome eines Gases ionisieren können; dafür, daß die δ-Strahlen ein Gas ionisieren können, fand sich kein direkter Beweis. Die Versuche von Logeman, Moulin und Hauser bestätigen vollkommen die Schlußfolgerungen Rutherfords, nach denen mindestens einige unter den δ-Strahlen nicht unmittelbar von der radioaktiven Substanz ausgesandt werden, sondern durch das Auftreffen von α-Strahlen auf feste Körper erregt werden; diese Versuche entschieden aber nicht die Frage, ob die Strahlen alle sekundär wären. Hauser sagte aus, daß seitens der radioaktiven Substanz für jeden von ihr emittierten α-Strahl 60 Elektronen ausgesandt würden, während nur 17 Elektronen seitens irgendeines anderen Körpers ausgesandt wurden, auf den ein α-Strahl auffiele; seine Messungen sind aber, im Lichte neuerer Kenntnisse betrachtet, nicht entscheidend.

3. — Nachdem klar festgestellt worden war, daß die δ-Strahlen, wenigstens teilweise, eine durch α-Strahlen erregte Sekundärstrahlung

1) F. H. W. Slater, Phil. Mag. (6) **10**, 460, 1905.
2) P. Ewers, Phys. Zeitschr. **7**, 148, 1906.
3) W. H. Logeman, Proc. Roy. Soc. (A) **78**, 212, 1906.
4) M. Moulin, C. R. **144**, 1416, 1907.
5) F. Hauser, Phys. Zeitschr. **12**, 466, 1911.

sind, schien eine Untersuchung ihrer Eigenschaften zu Ergebnissen von weit größerer theoretischer Bedeutung führen zu sollen, als zur Zeit ihrer Entdeckung für wahrscheinlich erachtet worden war. Man ist nämlich allgemein der Ansicht, daß der erste Schritt bei der Ionisierung eines Gases durch α-Strahlen oder irgendein anderes Agens in der Entbindung eines oder mehrerer Elektronen aus den Atomen des Gases besteht. Da sich die Substanzen der Strahlung gegenüber im allgemeinen gleich verhalten, einerlei ob sie sich im festen, im flüssigen, oder im gasförmigen Zustande befinden, so erschien es fast sicher, daß die Elektronen, die als δ-Strahlen auftreten, wenn die α-Strahlen auf einen festen Körper fallen, dieselben Eigenschaften besitzen werden wie die, welche als negative Ionen auftreten, wenn die Strahlen durch ein Gas hindurchgehen. Diese Ansicht erhielt denn auch eine gewisse Stütze durch die Tatsache, daß die Anfangsenergie der δ-Strahlen, wie sie durch die im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Messungen bestimmt worden ist, nahezu gleich jener ist, die, wie wir wissen, verausgabt wird, wenn ein Gas ionisiert wird.

Kürzlich hat Bumstead[1]) einen direkten Beweis für die Identität des Vorganges der Emission von δ-Strahlen seitens eines festen Körpers mit jenem der Ionisierung eines Gases dadurch erbracht, daß er gezeigt hat, daß die Änderung, die ein α-Strahl längs seiner Bahn in seiner Fähigkeit, die beiden Vorgänge hervorzurufen, erleidet, nahezu dieselbe ist; jedenfalls ist in irgendeinem Punkte längs der Reichweite die Anzahl der erregten δ-Strahlen der in einem Gase hervorgerufenen Ionisation angenähert proportional. Bumstead vermutet in der Tat, daß die δ-Strahlen überhaupt nicht aus dem festen Körper entbunden werden, sondern aus einer dessen Oberfläche bedeckenden Gasschicht.

4. — Wenn die Eigenschaften der δ-Strahlen dieselben sind wie jene der aus den Atomen eines Gases bei dessen Ionisierung entbundenen Elektronen, so dürfen wir erwarten, daß das Studium der δ-Strahlen wertvolles Licht auf die wichtige Frage nach dem Mechanismus der Ionisierung werfen wird. Es bestehen gegenwärtig zwei Theorien der Ionisierung. Von diesen nimmt die eine an, daß die Energie der Ionisierung aus den ionisierenden Strahlen stammt, während die andere annimmt, daß sie aus den Atomen stammt, die ionisiert werden. Es gibt noch eine dritte Theorie, die versuchsweise von Bragg aufgestellt worden ist, und die annimmt, daß die Energie, die verausgabt wird, wenn ein Gas ionisiert wird, nicht unmittelbar in der

1) H. A. Bumstead, Phil. Mag. (6) 22, 907, 1911.

Ionisierung verausgabt wird, sondern in irgendeinem anderen Vorgang, von dem die Ionisierung ein Nebenprodukt ist. Eine vollständige Kenntnis der Größe und Richtung der Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen könnte uns zur Entscheidung zwischen diesen Theorien helfen. Wenn die erste Theorie richtig ist, so dürfen wir erwarten, daß diese Größen von Geschwindigkeit und Richtung der ionisierenden Strahlen abhängig sind; wenn die zweite richtig ist, so müssen sie von den Eigenschaften der ionisierten Atome abhängig sein; wenn die dritte richtig ist, so können wir keine einfache Beziehung zwischen den Eigenschaften der α-Strahlen und jenen der δ-Strahlen voraussehen.

Es scheinen nur zwei Versuche ausgeführt worden zu sein, deren Zweck es gewesen ist, auf diese Fragen Licht zu werfen. Kleeman [1]) hat zu zeigen versucht, daß bei der Ionisierung eines Gases durch die α-Strahlen die entbundenen Elektronen im Mittel eine Geschwindigkeit in Richtung der primären α-Strahlen besitzen; seine Beweisführung ist indessen sehr indirekt. McLennan [2]) hat behauptet, daß die Anfangsgeschwindigkeiten der seitens verschiedener Metalle infolge der Einwirkung desselben α-Strahlenbündels ausgesandten δ-Strahlen verschieden wäre, doch ist es mir nicht gelungen, einen Bericht über die Versuche zu entdecken, auf die er diesen Schluß gegründet hat. Es erschien wünschenswert, eine ausführlichere Untersuchung der Geschwindigkeit der unter verschiedenen Bedingungen ausgesandten δ-Strahlen zu unternehmen, um festzustellen, ob wir hierdurch irgendwelche Aufschlüsse über die Natur der bei der Ionisierung eines Gases in Frage kommenden Vorgänge erhalten können.

Experimenteller Teil.

5. — Die Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen früherer Forscher lehrte, daß die genaue Bestimmung der Geschwindigkeit der δ-Strahlen vermutlich nicht leicht sein würde. Das Verfahren, das alle diese Forscher angewandt haben, ist in der Theorie äußerst einfach, in der Praxis aber schwer anzuwenden. Man nimmt an, daß die Strahlen von den Oberflächen zweier paralleler Elektroden nach allen Richtungen hin ausgesandt werden; man erregt ein elektrisches Feld senkrecht zu den Elektroden und ein Magnetfeld parallel zu ihnen, so daß die Strahlen Spiralen längs der magnetischen Kraftlinien bilden. Solange der Durchmesser aller dieser Spiralen größer ist als der Ab-

---

1) R. Kleeman, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 195, 1910.
2) J. C. McLennan, Phys. Zeitschr. **10**, 776, 1909.

stand zwischen den Elektroden, wird der zwischen ihnen bestehende Strom von den Feldstärken unabhängig sein, und solange der Durchmesser aller Spiralen kleiner ist als dieser Abstand, wird kein Strom zwischen den Elektroden übergehen. Aus der Bestimmung der beiden Grenzen, innerhalb welcher die Stromstärke von den Feldstärken abhängig ist, kann man den Wert von e/m und den der Geschwindigkeit der Strahlen ableiten.

Wenn aber das Verfahren anwendbar sein soll, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: 1. müssen die Strahlen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit homogen sein; 2. darf keiner von den Strahlen, die von irgendeinem anderen Teile des Apparates als den parallelen Elektroden ausgehen, durch die Felder beeinflußt werden. Die bisher ausgeführten Versuche geben keine Anzeichen dafür, daß die erste Bedingung erfüllt ist; die zweite Bedingung war bei keinem der angestellten Versuche erfüllt und ist äußerst schwer zu erfüllen, wenn die δ-Strahlen von irgendeinem Teile des Apparates ausgesandt werden, der von den α-Strahlen getroffen wird. Daß die seitens der verschiedenen Forscher abgeleiteten Werte für e/m stets kleiner sind als der den Elektronen zukommende, und daß ihre Werte für die Geschwindigkeit weit auseinandergehen, rührt unzweifelhaft daher, daß es ihnen nicht gelungen ist, die für die Anwendung ihres Verfahrens erforderlichen Bedingungen zu erlangen.

6. — Wenn wir indessen annehmen dürfen, daß der Wert von e/m für die Strahlen bekannt ist, oder daß er wenigstens für alle Strahlen derselbe ist, so können wir unter alleiniger Anwendung eines elektrischen Feldes vergleichende Messungen der Geschwindigkeit anstellen. Der Beweis, daß die δ-Strahlen Elektronen sind, ist genügend, um diese Annahme zu gestatten.

A und B (Fig. 1) sind parallele ebene Elektroden. Sie werden beide von demselben α-Strahlenbündel getroffen, das von dem Polonium P durch das mit Aluminiumfolie bedeckte Loch in A hindurch ausgesandt wird. Der Raum zwischen A und B wird vollkommen entluftet. Der zwischen A und B fließende Strom wird bei verschiedenen Werten von V gemessen, wo V die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist. Ein Teil dieses Stromes wird von den α-Strahlen getragen und wird innerhalb der angewandten Grenzen von V unabhängig sein; der andere Teil wird von den seitens A und B ausgesandten δ-Strahlen herrühren. Wenn sich A und B auf demselben Potential befinden, so treffen alle von A oder B ausgeschleuderten δ-Strahlen die gegenüberliegende Elektrode. Wenn sich aber A gegenüber B auf dem Potential $+V$

ist, so werden alle die Strahlen, die von A aus mit einer normalen Geschwindigkeit ausgesandt werden, die kleiner ist als V, außerstande sein, B zu erreichen, während alle von B ausgehenden Strahlen noch A erreichen. Infolgedessen wird die Strömung positiver Elektrizität von A nach B um einen Betrag vermehrt werden, der gleich der

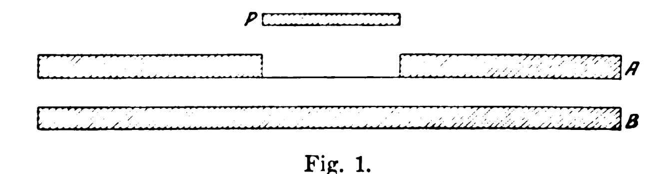


Fig. 1.

Ladung ist, welche die von A mit einer normalen Geschwindigkeit kleiner als V ausgeschleuderten δ-Strahlen tragen. In ähnlicher Weise wird, wenn sich A gegenüber B auf einem Potential — V befindet, die Strömung positiver Elektrizität um einen Betrag gleich der Ladung abnehmen, welche die von B mit einer normalen Geschwindigkeit kleiner als V ausgesandten δ-Strahlen tragen.

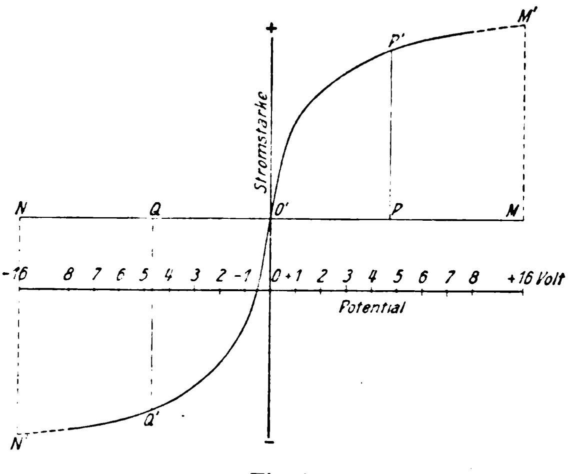


Fig. 2.

Die Kurve, welche die Beziehung zwischen der Strömung positiver Elektrizität zwischen A und B und dem Potential von A wiedergibt, wird die in Fig. 2 dargestellte Gestalt haben. OO' stellt die von der positiven Ladung auf den α-Strahlen herrührende Stromstärke dar. Irgendeine Ordinate PP' oder QQ' stellt die Ladung auf den von A

bzw. B ausgesandten δ-Strahlen dar, die eine normale Geschwindigkeit haben, welche kleiner ist als die durch die Abszissen $O'P$ oder $O'Q$ dargestellte. Die Maximumordinaten MM' und NN' stellen die Gesamtladung auf den von A bzw. B ausgesandten δ-Strahlen dar. Die Kurve $O'P'M'$ zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf die von A ausgesandten δ-Strahlen an, und die Kurve $O'Q'N'$ liefert ähnliche Auskünfte über die von B ausgesandten Strahlen.

7. — Die auf diesem Prinzip beruhenden Messungen sind in zwei Arbeiten[1]) beschrieben und ausführlich diskutiert worden, auf die ich des öfteren zurückgreifen werde. An dieser Stelle will ich nur eine Zusammenfasssung der Schlußfolgerungen geben:

1. Wenn die Elektroden A und B mit demselben Metall bedeckt sind, ist die Gestalt der Kurven $O'P'M'$ und $O'Q'N'$ dieselbe. Das Verhältnis zwischen solchen Ordinaten, die wie PP' und QQ' entgegengesetzt gleichen Werten von V entsprechen, ist konstant. Dieses Verhältnis ist aber nicht gleich eins; die Ordinaten QQ' sind immer die größeren. Deutet man dieses Ergebnis gemäß der angegebenen Theorie, so würde es dartun, daß die Geschwindigkeitsverteilung auf die „Inzidenzstrahlen“ dieselbe ist wie auf die „Emergenzstrahlen“[2]), daß aber die Inzidenzstrahlen die zahlreicheren sind. Der letztere Teil dieser Schlußfolgerung ist genau das Gegenteil von dem, was zu erwarten war.

2. Die Gestalt der Kurve ändert sich nicht, wenn die Geschwindigkeit der primären α-Strahlen durch Einschalten absorbierender Schichten zwischen das Polonium und die Elektroden geändert wird. Man kann schließen, daß die Geschwindigkeit der δ-Strahlen nicht von jener der sie erregenden α-Strahlen abhängt. Dieser Schluß wird durch alle Versuche bestätigt, die wiederholt worden sind. Neuerdings sind die Kurven mit jenen verglichen worden, die man erhält, wenn man das Polonium durch Thorium B und Thorium D ersetzt, von denen viel schnellere α-Strahlen ausgehen; es war keinerlei Unterschied zwischen den Kurven zu entdecken, die mit α-Strahlen aus verschiedenen Quellen erhalten wurden.

3. Die Gestalt der Kurve ist einigermaßen von der Natur des

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) **22**, 276, 1911 und **23**, 46, 1912.

2) „Inzidenzstrahlen“ sind die, welche von Oberflächen ausgesandt werden, auf welche die Primärstrahlen auffallen; „Emergenzstrahlen“ sind jene, die von Oberflächen ausgesandt werden, aus denen die Primärstrahlen austreten. Im vorliegenden Falle werden also von B „Inzidenzstrahlen“, von A „Emergenzstrahlen“ ausgesandt.

Metalles abhängig, das die Elektroden bedeckt. In Fig 3 sind Kurven dargestellt, die mit Aluminium, Gold, Silber, Kupfer und Ruß erhalten worden sind. Man nimmt an, daß die Beschaffenheit der Emergenzstrahlung dieselbe ist wie jene der Inzidenzstrahlung; demgemäß ist nur die halbe Kurve (d. h. entweder $O'P'M'$ oder $O'Q'N'$) dargestellt, und zwar bezogen auf O' als Anfangspunkt; die Maximalordinate ist dabei in allen Fällen gleich 1 gesetzt worden. Wenn die angegebene Theorie richtig ist, stellt mithin jede Ordinate den Bruchteil der Strahlen dar, die eine Normalgeschwindigkeit haben, welche kleiner ist als die durch die zugehörige Abszisse dargestellte.

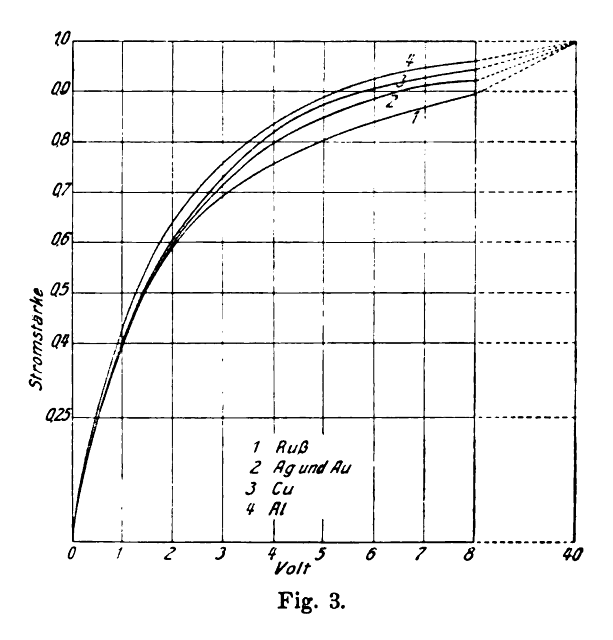


Fig. 3.

Wenn alle Strahlen von den Elektroden mit derselben Anfangsgeschwindigkeit V_0 ausgesandt würden, aber mit Beschleunigungen, die nach allen Richtungen hin gleichmäßig verteilt wären, so würde der Bruchteil von ihnen, der eine kleinere normale Geschwindigkeit hätte als V gleich $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/2}$ sein. Folglich würden die Gleichungen der in der Figur dargestellten Kurven die Gestalt

$$y^2 = ax$$

haben. Die Kurven würden die y-Achse im Anfangspunkte berühren und die Linie, welche die maximale Stromstärke darstellt, unter einem end-

lichen Winkel schneiden. Keine von diesen Bedingungen ist erfüllt. Es besteht somit kein Anzeichen dafür, daß die Strahlen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit homogen sind. Es war keine einfache Kurve auffindbar, die mit der experimentell bestimmten übereinstimmte. Es schien nach der angegebenen Theorie, daß keiner von den Strahlen eine größere Geschwindigkeit als 16 Volt besaß.

4. Die Gesamtmenge der seitens eines gegebenen α-Strahlenbündels ausgelösten δ-Strahlen war bis auf 10 v. H. dieselbe, einerlei, auf welches Metall die α-Strahlen auftrafen. Eine genauere Bestimmung war nicht ausführbar. Zunächst wurde gefolgert, daß das Polonium selbst mehr δ-Strahlen abgäbe als irgendeine andere Substanz, auf welche die vom Polonium ausgehenden α-Strahlen fielen; angesichts der im Abschnitt 9 mitgeteilten Betrachtungen und Schlüsse wurde diese Folgerung aber aufgegeben.

8. — Nach den unter 3. angegebenen Ergebnissen würde es auf den ersten Blick scheinen, daß, wenn auch keine Anzeichen dafür vorliegen, daß die von irgendeinem Metall ausgehenden Strahlen homogen sind, doch der Unterschied zwischen den mit verschiedenen Materialien gewonnenen Kurven dartut, daß die Geschwindigkeit der Strahlen in gewissem Maße durch die Natur des Metalles bestimmt wird, von dem sie ausgesandt werden; die vom Aluminium ausgehenden Strahlen würden im ganzen langsamer scheinen als die von den übrigen Materialien ausgehenden. Durch die Betrachtung eines bisher vernachlässigten Einflusses wird aber dieser Schluß unsicher.

v. Baeyer[1]) hat dargetan, daß Metalloberflächen ein ausgesprochenes Reflexionsvermögen für Kathodenstrahlen mit einer Geschwindigkeit von 5—10 Volt besitzen. Wenn die seitens der einen Elektrode ausgesandten δ-Strahlen von der anderen in irgendwie merklichem Grade reflektiert werden, so wird die Theorie, auf die sich die Deutung der Ergebnisse gründet, ungültig. Wir hatten angenommen, daß, wenn die Elektroden sich auf demselben Potential befinden, sämtliche von der einen ausgesandten Strahlen von der anderen aufgefangen werden; wenn sie von dieser Elektrode reflektiert und der ersten wieder zugewandt werden können, so ist diese Annahme falsch. Eine Ordinate, etwa PP' (Fig. 1), wird nicht nur die Anzahl jener Elektronen darstellen, welche durch ein Potential V an der Erreichung von B gehindert werden, sondern die Summe aus dieser Zahl und der Zahl jener Elektronen, die unter der Einwirkung des elektrischen Feldes

1) v. Baeyer, Phys. Zeitschr. 10, 176, 1909.

nicht mehr von A reflektiert werden. Wenn also das Reflexionsvermögen verschiedener Elektroden verschieden ist, so wird demnach die Gestalt der zugehörigen Kurven selbst dann verschieden sein, wenn die Geschwindigkeit, mit der die Strahlen von ihnen ausgesandt werden, dieselbe ist. Möglicherweise stellen die Verschiedenheiten zwischen den Kurven nicht Verschiedenheiten der Anfangsgeschwindigkeiten der Strahlen dar, sondern Verschiedenheiten der Reflexion der Strahlen.

Ich glaubte, daß eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten durch Versuche herbeigeführt werden könnte, bei denen die Elektroden mit verschiedenen Materialien bedeckt wären. Nach der mitgeteilten Theorie stellt das Kurvenstück $O'P'M'$ die Beschaffenheit

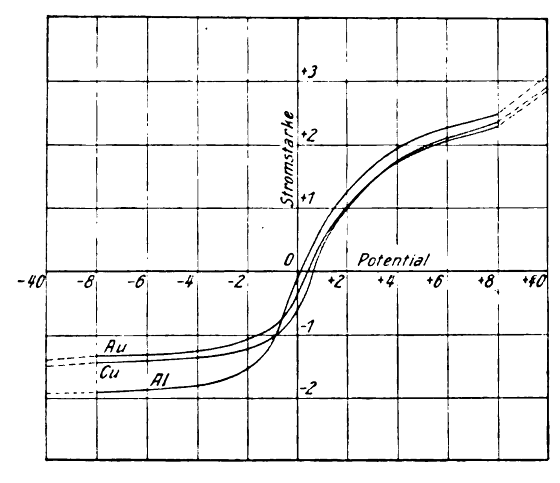


Fig. 4.

der von A ausgesandten Strahlen dar; aber diese Strahlen werden von B reflektiert. Wenn infolgedessen die Gestalt der Kurve durch die Anfangsgeschwindigkeit der Strahlen bestimmt wird, so muß das Stück $O'P'M'$ dieselbe Gestalt haben, einerlei, welches Metall B bedeckt, und muß seine Gestalt ändern, wenn das Material, von dem A bedeckt ist, geändert wird. Wenn aber die Gestalt der Kurve durch die Reflexion der Strahlen bestimmt wird, so muß dieses Kurvenstück seine Gestalt ändern, wenn das Material, von dem B bedeckt wird, verändert wird.

Derartige Messungen wurden angestellt; wenn aber zur Bedeckung von A sowohl als von B Metalle benutzt wurden, so waren die Er-

gebnisse nicht beweisend. Wenn dagegen B mit Ruß bedeckt wurde und A mit verschiedenen Metallen, so wurden die in Fig. 4 wiedergegebenen interessanten Kurven gewonnen. Offenbar ist der obere Teil der Kurve in allen Fällen derselbe, während der untere Teil von dem benutzten Metall abhängig ist. Nach der Theorie, in welcher die Reflexion vernachlässigt wird, müßte sich der obere Teil der Kurve mit dem benutzten Material ändern, während der untere Teil derselbe bleibt. Es ist klar, daß in diesem Falle die Geschwindigkeit, mit der die Strahlen ausgesandt werden, nicht der für die Gestalt der Kurve hauptsächlich bestimmende Faktor sein kann.

Allerdings ist der Hauptzug der in Fig. 4 dargestellten Kurven der, den man erwarten sollte, wenn die Gestalt der Kurve durch das Reflexionsvermögen der Elektroden bestimmt wurde, indessen wird eine kleine Überlegung dartun, daß irgendein anderer Einfluß mitspielen muß. Wenn B mit Kohle bedeckt ist, so wird „Sättigung" des Stromes erst bei $V = 40$ Volt erreicht; wenn hingegen B mit einem Metalle bedeckt ist, so wird sie bei $V = 16$ Volt erreicht. Die einzige Erklärung dieses Unterschiedes, die mit der Reflexionstheorie vereinbar ist, muß annehmen, daß eine Metalloberfläche alle Strahlen mit einer Geschwindigkeit zwischen 16 und 40 Volt vollständig reflektiert. Für diese Annahme liefern die Versuche v. Baeyers keinen Anhalt.

9. — Wir können indessen leicht eine Erklärung für die Hauptmerkmale der in Fig. 4 dargestellten Kurven erhalten, wenn wir die Theorie, von der wir ausgegangen sind, aufgeben. Wir hatten angenommen, daß, wenn sich die Elektroden auf demselben Potential befänden, sämtliche von der einen ausgehenden Strahlen von der anderen aufgefangen würden. Wir wollen nunmehr annehmen, daß die Strahlen keine Anfangsgeschwindigkeit haben, so daß, wenn kein elektrisches Feld vorhanden ist, keiner der von der einen Elektrode ausgehenden Strahlen von der anderen aufgefangen wird. Die Änderungen in der Stromstärke, die sich ergeben, wenn A auf ein Potential $+V$ erhoben wird, werden nun von solchen Elektronen herrühren, die von B nach A geschleppt werden, und nicht von solchen Elektronen, die von A ausgehen und an der Erreichung von B gehindert werden. Nach dieser Anschauungsweise wird irgendeine Ordinate PP' (Fig. 2) die Anzahl jener Elektronen darstellen, die durch das Potential $O'P$ von B nach A geschleppt werden. Der Kurvenzweig $O'M'$ wird die Eigenschaften der Elektrode B darstellen, und nicht, wie nach der anderen Anschauungsweise, die Eigenschaften der Elektrode A. Wenn demnach die Elektrode B immer dieselbe ist, und A geändert wird, so müssen

wir erwarten, daß der obere Teil der Kurve in allen Fällen derselbe ist, während der untere Teil sich mit dem Material von A ändert; dies finden wir denn auch in Fig. 4. Einige weitere Eigentümlichkeiten der in Fig. 4 dargestellten Kurven, die nach der ursprünglich aufgestellten Theorie Schwierigkeiten bieten, erklären sich nach der neuen Theorie ebenfalls leicht. Wegen einer Erörterung dieser Schwierigkeiten muß auf die erwähnten Arbeiten verwiesen werden.

10. — Leider ist es aber nicht möglich, anzunehmen, daß die Strahlen keine Anfangsgeschwindigkeit haben, denn alle Beobachter stimmen darin überein, daß, selbst wenn zwischen den Elektroden keine Potentialdifferenz besteht, ein Strom positiver Elektrizität, der durch Anlegung eines Magnetfeldes gehemmt werden kann, von der Elektrode aus fließt, welche die größere Anzahl von δ-Strahlen aussendet. Es erscheint unmöglich, diese Beobachtung anders zu deuten, als auf Grund der Auffassung, daß die δ-Strahlen mit einer endlichen Geschwindigkeit ausgesandt werden, die nicht kleiner als $2^1/_2$ Volt sein kann (aber beträchtlich größer sein kann). Die Komplikationen, die durch die seitens der α-Teilchen mitgeführte Ladung und durch die von anderen Teilen des Apparates ausgehenden δ-Strahlen entstehen, machen eine Bestimmung der Höchstgeschwindigkeit, mit welcher die δ-Strahlen ausgesandt werden, durch Aufsuchen des Potentiales unmöglich, bis zu dem eine einzelne Quelle dieser Strahlen steigt; es liegt aber kein Beweis dafür vor, daß dieses Potential so hoch sein würde, wie die 16 Volt, die zur Erreichung eines Sättigungsstromes stets erforderlich sind.

Ich neige daher der Annahme zu, daß, zum mindesten in manchen Fällen, die Gestalt der Kurve, zumal bei den höheren Potentialen, nicht so sehr durch die Geschwindigkeit bestimmt wird, mit der die Strahlen ausgesandt werden, wie durch das Potential, das erforderlich ist, sie von dem Potential, bei dem sie ausgesandt werden, fortzuschleppen. Die Wirkung der Erhebung von A auf ein Potential von etwa 5 Volt mag darin bestehen, von A ausgesandte Elektronen an der Erreichung von B zu verhindern, während die Wirkung einer weiteren Potentialerhöhung darin besteht, zu verursachen, daß von B mit sehr geringer Geschwindigkeit ausgesandte Elektronen A erreichen.

11. — Neuere Versuche, die noch nicht so weit vorgeschritten sind, daß ein Bericht über sie veröffentlicht werden könnte, scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Sie zeigen aber gleichzeitig, daß die beschriebenen Messungen mehr Vertrauen verdienen, als einstmals wahrscheinlich schien. Wenn die Gestalt der Kurve, welche die Strom-

stärke zum Potential in Beziehung setzt, hauptsächlich durch Sekundärprozesse bestimmt würde, die an den Oberflächen der Elektroden vor sich gingen, so ist zu erwarten, daß die Stromstärke von der Stärke des elektrischen Feldes an diesen Oberflächen abhängen würde und nicht so sehr von der Potentialdifferenz zwischen ihnen. Es hat sich indessen herausgestellt, daß die Beziehung zwischen der Stromstärke und der Potentialdifferenz nahezu unverändert blieb, wenn der Abstand zwischen den Elektroden auf das Dreifache vergrößert und demgemäß die Feldstärke auf den dritten Teil vermindert wurde. Dieses Ergebnis liefert kräftiges Beweismaterial zugunsten der Anschauung, daß die Gestalt der Kurven tatsächlich durch die Geschwindigkeit der von den Elektroden ausgesandten Strahlen bestimmt wird; andererseits aber führt die neueste Arbeit zu dem Schlusse, daß diese Geschwindigkeit nicht viel größer ist als 4 Volt.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um zu ermitteln, ob die Gestalt der gewonnenen Kurven von der Temperatur der Elektroden abhängig wäre. Es ergab sich, daß sie zwischen 200° C und der Temperatur der flüssigen Luft von der Temperatur unabhängig war. Diese Beobachtung scheint eine gewisse Bedeutung zu besitzen; da nämlich sehr wenige Eigenschaften der Substanzen, abgesehen von ihren radioaktiven Eigenschaften, von der Temperatur unabhängig sind, so scheint es fast, daß die Gestalt der Kurven durch die Eigenschaften der radioaktiven Substanz bedingt wird, welche die α-Strahlen aussendet. Es ist unmöglich, die Hypothese, der ich einstmals zuneigte, länger aufrecht zu halten, die Hypothese nämlich, daß die beschriebenen Messungen durch irgendwelche Sekundärwirkung bestimmt würden und nichts mit der Geschwindigkeit der δ-Strahlen zu tun hätten.

Obschon indessen diese Beobachtungen lehren, daß die zuerst angenommene Untersuchungsmethode nicht so unzuverlässig ist, wie einstmals angenommen wurde, erleichtern sie dennoch nicht die Erreichung genauer vergleichender Messungen der Geschwindigkeiten der von verschiedenen Quellen ausgehenden δ-Strahlen nach dieser Methode. Es ist immer noch unmöglich, darüber sicher zu sein, daß die Verschiedenheiten der mit verschiedenen Elektroden gewonnenen Kurven Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit der von diesen Elektroden ausgesandten δ-Strahlen entsprechen und nicht Verschiedenheiten im Reflexions- oder Emissionsvermögen. Und daher ist denn, da der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung darin besteht, die Geschwindigkeiten der von verschiedenen Quellen ausgehenden Strahlen zu vergleichen, eine neue Untersuchungsmethode immer noch wertvoll.

Weiteres Beweismaterial.

12. — Das neue Verfahren zur Untersuchung der Eigenschaften der δ-Strahlen bestand in Versuchen über die „Stoßionisation“. Die benutzte Apparatur war in der Anlage der in Fig. 1 dargestellten ähnlich, nur war der Raum zwischen den Elektroden nicht vollständig ausgepumpt, sondern enthielt Luft unter einem Druck von ein paar Millimetern. Bekanntlich bewirkt die Gegenwart von Luft ein schnelles Anwachsen des zwischen den Elektroden übergehenden Stromes mit der Stärke des elektrischen Feldes, nachdem eine gewisse Feldstärke erreicht worden ist. Dieses Anwachsen wird dem Umstande zugeschrieben, daß die durch die α-Strahlen an den Oberflächen der Elektroden und der Luft zwischen ihnen ausgelösten Elektronen, wenn sie unter den Einfluß des elektrischen Feldes gelangen, genügend Energie erlangen, um imstande zu sein, neutrale Moleküle, mit denen sie zusammenstoßen, zu ionisieren. Die Theorie dieser Wirkung hat Townsend sehr gründlich durchgearbeitet, und seine Versuche stimmen gut mit seiner Annahme überein, daß ein Elektron ein neutrales Molekül dann, und nur dann, ionisieren kann, wenn es eine kinetische Energie angenommen hat, die (in Luft) einer Geschwindigkeit von etwa 20 Volt entspricht.

Die Stärke des Stromes zwischen den Elektroden wird von der Anzahl der an den Elektroden entbundenen Elektronen abhängen, und ferner in gewissem Maße von ihrer Geschwindigkeit. Wenn nämlich die Elektronen in einem Falle mit größerer Geschwindigkeit entbunden werden als in einem anderen, so werden sie unter der Einwirkung des Feldes leichter die Energie erwerben, derer sie bedürfen, um durch Stoß zu ionisieren. Es ist aber zu beachten, daß der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit wahrscheinlich nicht groß sein wird, denn diese berührt das Elektron nur, bis es seinen ersten Zusammenstoß erlitten hat, nach welchem dann sein Lauf nahezu, wenn nicht ganz, unabhängig von seiner Vorgeschichte sein wird. Wenn die von einer Elektrode ausgehenden Elektronen zahlreicher sind als die von einer anderen ausgehenden, so wird die Stromstärke im ersteren Falle stets größer sein als im zweiten. Wenn sie aber nur schneller sind, so wird der Unterschied zwischen den Stromstärken in den beiden Fällen mit zunehmendem Druck des Gases (und mithin zunehmender Zahl der Zusammenstöße) oder zunehmender Stärke des elektrischen Feldes zu verschwinden streben.

Diese Betrachtungen befähigen uns, die von den beiden Elektroden A und B ausgehenden δ-Strahlen dadurch zu vergleichen, daß wir die

Stärken der Ströme vergleichen, die bei elektrischen Feldern von derselben Feldstärke aber entgegengesetzten Richtungen übergehen. Da nämlich die bei diesen Versuchen benutzten Potentiale notwendig größer sind als die, welche erforderlich sind, um in einem Vakuum einen „Sättigungsstrom" zu erhalten, so können, wenn A positiv ist, nur die von B ausgehenden δ-Strahlen durch Stoß ionisieren, und wenn B positiv ist, nur die von A ausgehenden. Wenn die von A und die von B ausgehenden δ-Strahlen sich durch Menge oder Beschaffenheit voneinander unterscheiden, so wird sich der Unterschied zwischen den bei derselben Stärke des elektrischen Feldes in entgegengesetzten Richtungen fließenden Strömen mit dieser Feldstärke ändern.

13. — Zunächst stellte ich Versuche an, bei denen beide Elektroden mit demselben Metall bedeckt waren und der einzige Unterschied darin bestand, daß die von A ausgehenden δ-Strahlen „Emergenzstrahlen" waren und die von B ausgehenden „Inzidenzstrahlen". In diesem Falle ergab sich der Unterschied zwischen den in entgegengesetzten Richtungen fließenden Stromstärken als vollkommen konstant und unabhängig von der Feldstärke; die Stromstärke zeigte kein Bestreben, in einer Richtung gegenüber jener in der anderen Richtung zu wachsen. Wir dürfen anscheinend mit Sicherheit schließen, daß die „Emergenz"- und die „Inzidenz"-Strahlung hinsichtlich Menge und Beschaffenheit dieselben sind. Die im Abschnitt 7 verzeichnete gegenteilige Schlußfolgerung muß den Unsicherheitsquellen zugeschrieben werden, welche die nach jener Methode angestellten Versuche beeinflussen.

Demnächst wurden Messungen angestellt, bei denen A und B mit verschiedenen Materialien bedeckt waren. In diesem Falle ergab sich der Unterschied zwischen den Stromstärken nicht als vollkommen konstant, und zwar stieg die Stromstärke des positiven Stromes stets etwas gegen jene bei positivem B; das Vorzeichen dieser Differenz kehrte sich jedoch nicht um, wenn die beiden verschiedenen Materialien die Plätze wechselten. Andererseits war nicht das allergeringste Zeichen irgendeines Unterschiedes weder in der Menge noch in der Beschaffenheit der seitens verschiedener Materialien unter der Einwirkung desselben α-Strahlenbündels ausgesandten Strahlen vorhanden.

Bei der Deutung dieser Versuche haben wir den Einfluß der durch die α-Strahlen in der Luft hervorgebrachten Ionisation unberücksichtigt gelassen. Wir haben die Annahme gemacht, daß der von dieser Ursache herrührende Strom, unabhängig von der Feldrichtung, derselbe sein würde. Wenn sich ein Unterschied zwischen den „Inzidenzstrahlen"

und den „Emergenzstrahlen“ herausgestellt hätte, so hätte diese Annahme angezweifelt werden können; es ist aber kaum möglich, anzunehmen, daß der Unterschied zwischen den in entgegengesetzten Richtungen fließenden Strömen, den die Ionisation in der Luft hervorbringt, derartig ist, daß er in allen Fällen den von den an den Elektroden entbundenen δ-Strahlen herrührenden Unterschied aufwiegt. Wie mir scheint, liefern diese Versuche einen sehr überzeugenden Beweis dafür, daß weder in der Menge noch in der Beschaffenheit der seitens verschiedener Materialien ausgesandten δ-Strahlen irgendwelcher Unterschied besteht. Die Unterschiede in den nach der früheren Methode erhaltenen Ergebnissen müssen irgendeiner der sekundären Ursachen zugeschrieben werden, deren Einfluß wir bereits geargwohnt hatten.

14. — Die aus diesen Versuchen abgeleiteten Folgerungen sind nur dann gültig, wenn die Townsendsche Theorie der Ionisation richtig ist. Ich hielt es deshalb für wünschenswert, quantitative Untersuchungen in der Absicht anzustellen, diese Theorie in ihrer Anwendung auf die Ionisierung durch α-Strahlen zu prüfen. Die Messungen wurden mit einem Apparate von der bereits beschriebenen Gestalt ausgeführt und bestanden in gleichzeitiger Bestimmung der zwischen den Elektroden fließenden Stromstärke, der zwischen ihnen herrschenden Potentialdifferenz, der Anzahl der an den Elektroden ausgelösten δ-Strahlen, der Anzahl der in dem Gase gebildeten Ionen, und des Druckes des Gases (Luft). Die experimentell gefundene Beziehung zwischen diesen Größen wurde mit jener verglichen, welche die Townsendsche Theorie vorhersagt.

Die eigentlichen Rechnungen sind ziemlich kompliziert, und es muß ihretwegen auf die Originalveröffentlichung[1]) verwiesen werden. Eine Prüfung der Townsendschen Formeln ergab, daß sie in mancher Hinsicht etwas ungenau waren, und ich benutzte deshalb revidierte Formeln. Es stellte sich heraus, daß die Versuche für die zur Erzeugung von Stoßionisation erforderliche Energie und für die Zahl der von einem Elektron bewirkten Zusammenstöße Werte ergaben, die etwas von denen abwichen, die Townsend angegeben hat; für die erstgenannte Größe wurden 20,8 Volt statt 19,0 Volt gefunden, und für die letztgenannte 12 statt 17,9. Wenn aber die durch diese Versuche gewonnenen Werte angenommen wurden, war die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung durchaus zufriedenstellend; es schien außer Zweifel, daß die Townsendsche Theorie im wesentlichen richtig

---

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) **23**, 1912.

war. Es zeigte sich gelegentlich, daß es notwendig war, anzunehmen, daß ein an einer Elektrode oder in dem Gase entbundenes Elektron seine Fähigkeit, durch Stoß Ionisation zu erzeugen, durch frühere Zusammenstöße, bei denen es nicht ionisiert hatte, nicht einbüßte. Dieser Schluß scheint der früher vertretenen Ansicht zu widersprechen, daß ein in einem Gase entbundenes Elektron um sich neutrale Moleküle sammelt und ein großes „negatives Ion" bildet.

15. — Möglicherweise könnten dieselben Versuche ein direkteres Licht auf die Frage nach der Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen werfen. Die Townsendsche Theorie nimmt an, daß die Elektronen, die in Freiheit gesetzt werden, wenn die Atome des Gases ionisiert werden, keine Anfangsgeschwindigkeit besitzen; wenn aber diese Elektronen den von einem Metall ausgehenden δ-Strahlen ähneln, so ist es wahrscheinlich, daß sie eine Anfangsgeschwindigkeit von einigen Volt besitzen, die im Vergleich zu jener Geschwindigkeit, die sie annehmen müssen, damit sie durch Stoß zu ionisieren vermögen, nicht sehr klein ist, und daß diese ihre Geschwindigkeiten nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Demgemäß muß der Wert der Potentialdifferenz, die ein Elektron durchfallen muß, um imstande zu sein, durch Stoß zu ionisieren, wenn wir ihn aus der Theorie von Townsend ableiten, ein Mittelwert aus den, verschiedenen Projektionsrichtungen entsprechenden, verschiedenen Werten sein. Andererseits haben die von dem Metall ausgehenden δ-Strahlen nur dann eine Chance, durch Stoß zu ionisieren, wenn sie mit einer Anfangsgeschwindigkeit in der Richtung des Feldes abgehen. Demnach würde es scheinen, daß die Potentialdifferenz, die erforderlich ist, um ein von dem Metall ausgehendes Elektron durch Stoß ionisieren zu lassen, geringer sein würde als die für ein aus dem Gase hervorgehendes Elektron erforderliche, und daß die ersteren Elektronen für die Erzeugung einer Ionisation wirksamer wären als die letzteren.

Es war kein Anzeichen eines solchen Unterschiedes zu entdecken. Da aber die Anfangsgeschwindigkeit nur den ersten Zusammenstoß beeinflußt, so wird eine kurze Berechnung dartun, daß der Umstand, daß es nicht gelang, einen solchen Unterschied zu entdecken, mit der Ansicht, daß die δ-Strahlen eine Anfangsgeschwindigkeit von 4 oder 5 Volt haben, nicht unvereinbar ist; er ist indessen unvereinbar mit der von anderen Forschern vertretenen Ansicht, daß die Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen nahezu so groß ist, wie die, welche erforderlich ist, sie zur Ionisierung durch Stoß zu befähigen.

Zusammenfassung und Diskussion.

16. — Das Material, welches über den Prozeß der Emission von δ-Strahlen gesammelt worden ist, ist nunmehr dargestellt worden. Nachstehende Folgerungen scheinen zulässig:

1. δ-Strahlen werden immer dann ausgesandt, wenn α-Strahlen auf einen festen Körper treffen. Die Strahlen bestehen aus Elektronen und sind vermutlich in jeder Hinsicht jenen ähnlich, die aus den Atomen eines Gases entbunden werden, durch welches α-Strahlen hindurchgehen.

2. Die Anzahl der ausgelösten δ-Strahlen scheint nur von der Zahl der auffallenden α-Strahlen und von der Geschwindigkeit dieser Strahlen abzuhängen. Sie scheint weder von der Natur des festen Körpers, noch von der Richtung abhängig zu sein, in der die α-Strahlen auf diesen auffallen. Die Anzahl der an der Oberfläche eines festen Körpers seitens eines α-Strahles ausgelösten δ-Strahlen liegt zwischen 10 und 50.

3. Es ist unwahrscheinlich, daß alle δ-Strahlen mit derselben Anfangsgeschwindigkeit ausgesandt werden.

4. Die durchschnittliche Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen, und ebenso die Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten, ist von der Geschwindigkeit der α-Strahlen und von der Temperatur des festen Körpers, auf den diese auftreffen, unabhängig.

5. Es ist noch unsicher, ob die durchschnittliche Anfangsgeschwindigkeit oder die Verteilung der Geschwindigkeiten von der Natur des festen Körpers abhängig sind, es ist aber sicher, daß sich die Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen mit der Natur des festen Körpers nicht annähernd so stark ändert wie jene der durch Röntgenstrahlen erregten sekundären Kathodenstrahlung. Die durchschnittliche Anfangsgeschwindigkeit der von Gold ausgehenden δ-Strahlen ist sicherlich nicht doppelt so groß wie die der von Aluminium ausgehenden δ-Strahlen.

6. Die Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten und deren Mittelwert ist vermutlich nach allen Richtungen dieselbe.

7. Zuverlässiges Material über die genaue Geschwindigkeitsverteilung fehlt noch. Es ist wahrscheinlich, daß einige unter den δ-Strahlen mit Geschwindigkeiten ausgesandt werden, die einen kleinen Bruchteil eines Volt ausmachen. Andererseits ist es sicher, daß einige mit Geschwindigkeiten von mindestens 3 Volt ausgesandt werden, aber wir besitzen keine Anzeichen dafür, daß die Höchstgeschwindigkeit der δ-Strahlen mehr als 5 Volt beträgt.

Das Licht, das diese Schlußfolgerungen auf das grundlegende Problem der Natur der Ionisation werfen, reicht nicht aus, um uns zur Beantwortung sämtlicher Fragen zu befähigen, die gestellt werden können; nichtsdestoweniger läßt es einige interessante Züge hervortreten.

Da die Geschwindigkeit der δ-Strahlen nicht von jener der α-Strahlen abhängt und beträchtlich kleiner ist als jene, die ein Elektron besitzen würde, wenn es die gesamte Energie empfangen würde, die ein α-Strahl bei der Ionisierung eines Atoms verausgabt, so ist es klar, daß die Ionisierungsenergie nicht unmittelbar bei der Erzeugung von δ-Strahlen verausgabt werden kann. Die von Bragg und von J. J. Thomson aufgestellte Ansicht, daß zwischen der Absorption der Energie aus den α-Strahlen und der Erzeugung der Ionisation noch irgendein Übergangsprozeß stattfindet, empfängt eine erhebliche Stütze. Bragg nimmt an, daß die Energie der α-Strahlen bei der Überwindung des Widerstandes verausgabt wird, den sie erfahren, wenn sie durch Atome hindurchgehen, und daß die Ionisation ein sekundäres Ergebnis der inneren Störung des Atomes ist, die durch die Anwesenheit des α-Strahles in seinem Innern verursacht wird. Thomson macht die Annahme, daß die Wirkung des α-Strahles auf das Atom darin besteht, die Ausschleuderung irgendeines ungeladenen Systems aus ihm zu verursachen, eines Systems, das dann hinterher spontan unter Erzeugung von Ionen zerfällt. Zwischen diesen beiden Hypothesen können wir auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnis der δ-Strahlen nicht entscheiden; wenn es sich aber als zutreffend erweisen sollte, daß die Geschwindigkeiten der Strahlen wirklich von der Natur des Materials unabhängig sind, von dem sie ausgesandt werden, so würde dieses Ergebnis mit der Ansicht von Thomson gut übereinstimmen, nach welcher die neutralen Systeme allen Atomen gemeinsame Teile sind.

Aber ob die durchschnittliche Geschwindigkeit der δ-Strahlen eine „universelle Konstante“ ist oder nicht, sicherlich wirft sie Licht auf eine neue Eigenschaft der Materie, in bezug auf die wir sonst über keine weiteren Beweise verfügen. Die einzigen bisher bekannten Vorgänge, bei denen die Eigenschaften eines Körpers von seiner Temperatur unabhängig sind, sind solche, die mit der Bildung und Umwandlung der Becquerel- und der Röntgenstrahlen zusammenhängen, und in keiner anderen Hinsicht ist das Verhalten verschiedener Substanzen so nahezu unabhängig sowohl von der Natur der Substanz als von der Strahlung. Das Studium der δ-Strahlung ist allzulange vernachlässigt worden, und wenn diese Übersicht über den heutigen Stand unserer

Kenntnisse etwa andere Forscher anregen sollte, das Problem anzugreifen, so wird sie nicht vergeblich geschrieben worden sein.

Universität Leeds, 16. März 1912.

Nachtrag bei der Korrektur.

Durch Versuche, die seit der Niederschrift dieser Arbeit ausgeführt worden sind, werden die Schlußfolgerungen des Abschnittes **16**, wie folgt, berührt:

3. Diese Schlußfolgerung wird bestätigt.

5. Nunmehr erscheint der bündige Beweis dafür erbracht, daß kein Unterschied in der Geschwindigkeitsverteilung auf die seitens verschiedener Substanzen ausgesandten δ-Strahlen besteht. Bei den früheren Versuchen etwa gefundene Unterschiede sind auf den Einfluß der Reflexion der Strahlen zurückzuführen.

7. Etwa die Hälfte der Strahlen wird anscheinend mit einer An-Anfangsgeschwindigkeit von weniger als 1 Volt ausgesandt, aber einige Strahlen haben vermutlich eine Anfangsgeschwindigkeit von mindestens 15 Volt; der Anteil solcher Strahlen, die Geschwindigkeiten von mehr als 10 Volt haben, ist wahrscheinlich nicht größer als 2 v. H.

30. Mai 1912.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 19. März 1912.)

Neuere Untersuchungen über γ-Strahlen.

(Zusammenfassender Bericht.)

Von **Alexander S. Russell.**

Mit 4 Figuren.

Literaturverzeichnis.

1. Rutherford and Geiger, Transformation and Nomenclature of the Radioactive Emanations. Phil. Mag., Okt. 1911, S. 621.
2. Soddy and Russell, The γ-rays of Uranium and Radium. Phil. Mag., Okt. 1909, S. 620.
3. Russell and Soddy, The γ-rays of Thorium and Actinium. Phil. Mag., Jan. 1911, S. 130.

4. **Allen**, Absorption of γ-rays by solids. Phys. Rev. **32**, 222, 1911.
5. **Eve**, Die Absorption der γ-Strahlen radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **8**, 183, 1907.
6. **Tuomikoski**, Die Absorption der γ-Strahlung des Radiums durch Blei. Phys. Zeitschr. **10**, 372, 1909.
7. **Godlewski**, The Absorption of the β- and γ-rays of Actinium. Phil. Mag., Sept. 1905, S. 375.
8. **Moseley** and **Makower**, γ-Radiation from Radium B. Phil. Mag., Febr. 1912, S. 302.
9. **Gray**, Secondary γ-Rays produced by β-rays. Proc. Roy. Soc. **85** A, 131, 1911.
10. **Allen**, The absorption of γ-Rays by liquids. Phys. Rev. **32**, 225, 1911.
11. **Chadwick**, The absorption of γ-rays by gases and light substances. Meeting of Physical Society of London, 23. Febr. 1912.
12. **Heß**, Über die Absorption der γ-Strahlen in der Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **12**, 998, 1911.
13. **Russell**, Hardening of γ-rays of radium. Noch nicht veröffentlichte Arbeit.
14. **Eve**, Primary and Secondary γ-rays. Phil. Mag., Aug. 1909, S. 275.
15. **Florance**, Primary and Secondary γ-rays. Phil. Mag., Dez. 1910, S. 921.
16. **Kleeman**, The secondary Cathode rays emitted by Substances exposed to γ-rays. Phil. Mag., Nov. 1907, S. 618.
17. **Madsen**, Secondary γ-Radiation. Phil. Mag., März 1909, S. 423.
18. **F.** and **W. M. Soddy** and **Russell**, The question of the homogeneity of γ-rays. Phil. Mag., Mai 1910, S. 725.
19. **Eve**, The secondary Radiation caused by the β- and γ-rays of Radium. Phil. Mag., Dez. 1904, S. 669.
20. **Kleeman**, The different kinds of γ-rays of Radium, and the secondary γ-rays they produce. Phil. Mag., Mai 1908, S. 638.
21. **H. Starke**, Recherches sur les rayons secondaires du radium. Le Radium, Febr. 1908, S. 35.
22. **Gray**, Nature of γ-rays excited by β-rays. Nature, 28. März, 1912.
23. **H. W. Schmidt**, Einige Versuche mit β-Strahlen von Radium E. Phys. Zeitschr. **8**, 361, 1907.
24. **Eve**, The number of Ions produced by the β-rays and the γ-rays from radium C. Phil. Mag., Okt. 1911, S. 551.
25. **Bragg**, The properties and natures of various electric radiations. Phil. Mag., Okt. 1907, S. 429.
26. **Bragg** and **Madsen**, An experimental investigation of the nature of γ-rays. Phil. Mag., Mai und Dez. 1908, S. 663 u. 918.
27. **Bragg**, The consequences of the Corpuscular Hypothesis of the γ- and X-rays. Phil. Mag., Sept. 1910, S. 385.
28. **Barkla** and **Ayres**, The distribution of secondary X-rays and the electromagnetic pulse theory. Phil. Mag., Febr. 1911, S. 270.
29. **J. J. Thomson**, On a theory of the Structure of the Electric field and its application to **Röntgen** Radiation and to Light. Phil. Mag., Febr. 1910, S. 301.

30. **J. Stark**, Zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909.
31. v. **Schweidler**, Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 225; **11**, 614, 1910.
32. **Meyer**, Über die Struktur der γ-Strahlen. Dieses Jahrb. **7**, 279, 1910.
33. **Laby** and **Burbidge**, The nature of γ-rays. Nature, 3. Aug. 1911, S. 144.
34. **Mc Lennan**, The radioactivity of lead and other metals. Phil. Mag., Dez. 1907, S. 760.
35. **Laby** and **Kaye**, Gaseous ionization and pressure. Phil. Mag., Dez. 1908, S. 879.
36. **W. Wilson**, The effect of pressure on the natural ionization in a closed vessel, and the ionization produced by γ-rays. Phil. Mag., Jan. 1909, S. 216.
37. **Kleeman**, The ionization in various gases by secondary γ-rays. Proc. Roy. Soc. **82** A, 358, 1909.
38. **Wright**, Variations in the conductivity of air enclosed in metallic receivers. Phil. Mag., Febr. 1909, S. 295.
39. **Gockel**, Über die in der Atmosphäre vorhandene durchdringende Strahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 845, 1909.
40. **Wulf**, Über den Ursprung der in der Atmosphäre vorhandenen γ-Strahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 997, 1909.
41. **Mc Lennan** and **Mc Callum**, The intensity of the earth's penetrating radiation at different altitudes. Phil. Mag., Okt. 1911, S. 639.
42. **Wulf**, Beobachtungen über die Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit auf dem Eiffelturm. Phys. Zeitschr. **11**, 811, 1910.
43. **Gockel**, Luftelektrische Beobachtungen bei einer Ballonfahrt. Phys. Zeitschr. **11**, 280, 1910.
44. **Rutherford** and **Chadwick**, A balance method for comparison of quantities of radium. Physical Society of London Meeting on 23. Febr. 1912
45. **Bronson**, Effect of temperature on the activity of radium. Proc. Roy. Soc. **78** A, 494, 1907.
46. **Rutherford** and **Petavel**, The effect of high temperature on the activity of the products of radium. British Assoc. Reports, Section A, S. 456, 1907.
47. **W. Wilson**, The effect of temperature on the absorption coefficient of iron for γ-rays. Phil. Mag., April 1911, S. 532.
48. **Eve**, The ionisation of the atmosphere due to radioactive matter. Phil. Mag., Jan. 1911, S. 26.

§ 1. Einleitung.

γ-Strahlen werden in nachweisbarer Menge von sieben unter den Radioelementen ausgesandt. Deren Namen und Perioden sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	Periode
Uranium X	24,6 Tage
Radium B	26,8 Minuten
„ C_1	19,5 „
„ E	5,0 Tage
Mesothorium 2	6,2 Stunden
Thorium D	3,1 Minuten
Aktinium D	4,71 „

Es ist die übliche Nomenklatur mit der neuerdings von Rutherford und Geiger[1] vorgeschlagenen Abänderung angenommen worden.

Die γ-Strahlen begleiten in jedem Falle eine β-Strahlenumwandlung. Bisher hat noch niemand einen Körper entdeckt, der γ-Strahlen ohne β-Strahlen aussendet, noch ist es gelungen, einen Körper, der beide Strahlenarten aussendet, in zwei Körper zu zerlegen, von denen jeder eine Art aussendet. Die γ-Strahlen besitzen, wie die Röntgenstrahlen, ein großes Durchdringungsvermögen und werden durch ein elektrisches oder ein magnetisches Feld nicht abgelenkt. Durch neuere Arbeiten ist die ursprüngliche Ansicht bestätigt worden, nach welcher die γ-Strahlen in ihren allgemeinen Eigenschaften wesentlich derselben Strahlungsart angehören wie die Röntgenstrahlen, welche Art dies auch sein mag.

Primäre γ-Strahlen sind durchdringungskräftiger als Röntgenstrahlen, doch besteht zwischen ihrem Durchdringungsvermögen keine plötzliche Unstetigkeit, denn der härteste bekannte Röntgenstrahl ist beinahe so durchdringungskräftig wie der weichste γ-Strahl[23]. Der härteste γ-Strahl dagegen ist ungefähr 6000 mal so durchdringungskräftig in Aluminium wie die charakteristische sekundäre Röntgenstrahlung von Aluminium, die eine der weichsten Röntgenstrahlungen ist, die wir kennen.

§ 2. Absorption von γ-Strahlen durch Materie.

Wenn ein paralleles γ-Strahlenbündel auf eine dünne Metallplatte trifft (etwa auf eine 3 mm starke Bleiplatte), so wird ein gewisser Prozentsatz der Strahlen absorbiert, ein gewisser Prozentsatz wird zerstreut, und die übrigen treten in der Richtung aus, in der sie eingetreten sind. Die Strahlung, die von der getroffenen Seite der Platte zurückgeworfen wird (die „Inzidenzstrahlung“), besteht aus β-Strahlen und zerstreuten γ-Strahlen. Die aus der Rückseite der Platte aus-

tretende Strahlung (die „Emergenzstrahlung") besteht aus β-Teilchen, die von den γ-Strahlen erzeugt worden sind, aus zerstreuten γ-Strahlen und aus den unveränderten primären γ-Strahlen.

Wenn man jetzt in den Gang des Strahlenbündels eine zweite Metallplatte einschaltet, so findet eine weitere Absorption statt, aber die Natur der Emergenzstrahlung bleibt ungeändert.

Ist I_{t_1} die Intensität der γ-Strahlen nach dem Durchgange eines parallelen Strahlenbündels durch eine Metallschicht von der Dicke t_1, I_{t_2} die Intensität nach dem Durchgange durch eine Schichtdicke t_2, so ist, wie experimentell festgestellt worden ist, annähernd

$$\frac{I_{t_1}}{I_{t_2}} = e^{-\mu(t_1 - t_2)},$$

wo

$$e = 2{,}71828 \ldots.$$

und μ eine Konstante für das Metall, der Absorptionskoeffizient, ist.

Bringen wir demnach eine γ-Strahlenquelle in eine Entfernung von 15 cm von einem Elektroskop, und legen wir auf sie verschieden dicke Platten eines bestimmten Metalles, und messen dann für jede Schichtdicke die Intensität der Strahlen nach der Ionisationsmethode, so können wir den Wert von μ für jede Gruppe von γ-Strahlen und für jedes Metall erhalten.

Die exponentiale Beziehung zwischen Schichtdicke und Intensität gilt für die meisten Körper sehr genau, außer für das erste Zentimeter der Schichtdicke. Es ist daher zweckmäßig, die experimentellen Ergebnisse in zwei Teile zu zerlegen, und zwar in solche, die die Absorption von γ-Strahlen in geringen Schichtdicken betreffen, und in solche, die die Absorption innerhalb weiter Grenzen für die Schichtdicke betreffen. Wir wollen zunächst die Ergebnisse der letzteren Art betrachten, die der ersteren Art dann im § 3.

Der Wert von μ für ein gegebenes Metall als absorbierendes Medium und für eine gegebene Strahlungsquelle ist zwar innerhalb eines weiten Schichtdickenbereiches konstant, ändert sich aber ein wenig mit der besonderen bei der Ausführung der Messungen benutzten Anordnung. Diese Änderung von μ ist von Soddy und Russell[2, 3]) in ihren Einzelheiten untersucht worden; wir wollen hier aber nur zwei Anordnungen betrachten, weil sie dazu dienen, die Ergebnisse der genannten Forscher mit denen anderer Beobachter in Verbindung zu bringen. Bei der Anordnung **1** wird die γ-Strahlenquelle in eine Bleischüssel etwa 15 cm unterhalb des Elektroskops gebracht, dessen Deckel,

Boden und Seitenwände 1 cm stark sind. Der Körper, dessen Absorptionsvermögen untersucht werden soll, wird unmittelbar über die Strahlenquelle gelegt. Bei der Anordnung **2** dient das absorbierende Material selbst als Boden des Elektroskops, während die γ-Strahlenquelle unbedeckt bleibt. Die beiden Anordnungen sind in Fig. 1 dargestellt.

Wie man bemerken wird, sind die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte von μ alle höher, wenn sie mit der Anordnung **2** gemessen werden, als wenn sie mit der Anordnung **1** gemessen werden.

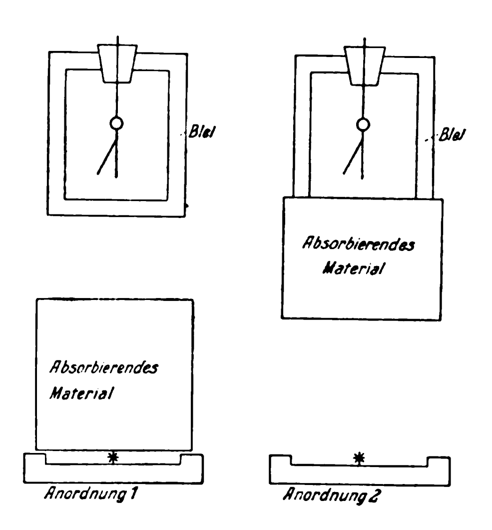


Fig. 1.

Bei beiden Anordnungen verläuft indessen die Absorption streng exponential. Das kommt daher, daß die Strahlen bei der Anordnung **1** außer dem absorbierenden Material noch 1 cm Blei durchdringen müssen, ehe sie in das Elektroskop eintreten. Blei vermindert für alle Körper stets den Wert von μ. Diese, als „Härtung" bekannte Erscheinung werden wir im § 4 erörtern.

A. Absorption von γ-Strahlen durch feste Körper.

a) Absorption der γ-Strahlen des Radiums C_1. (In den nachstehenden Tabellen bedeutet μ den Wert von μ per cm des absorbierenden Materials.)

Tabelle II[2, 3]).

Material	Dichte = d	Anordnung 1		Anordnung 2	
		μ	100 μ/d	μ	100 μ/d
Quecksilber . .	13,6	0,642	4,72	—	—
Blei	11,4	0,500	4,38	0,517	4,53
Kupfer	8,81	0,351	3,98	0,377	4,28
Messing . . .	8,35	0,325	3,89	0,359	4,30
Eisen	7,62	0,304	3,99	0,322	4,23
Zinn	7,25	0,281	3,88	0,310	4,28
Zink	7,07	0,278	3,93	0,305	4,31
Schiefer . . .	2,85	0,118	4,14	—	—
Aluminium . .	2,77	0,111	4,01	0,124	4,38
Glas	2,52	0,105	4,16	—	—
Magnesiaziegel .	1,92	0,076	3,96	—	—
Schwefel . . .	1,78	0,078	4,38	0,090	5,06
Paraffin . . .	0,86	0,040	4,64	0,0465	5,15

Allen[4]) erhielt unter Benutzung einer der Anordnung 1 sehr ähnlichen Anordnung folgende Werte:

Tabelle III.

Substanz	100 μ/d
Wismut	5,06
Blei	4,86
Quecksilber . .	4,32
Silber	4,00
Eisen	3,58
Kupfer	3,73
Schwefel . . .	3,93

Chadwick[11]) erhielt mit der Anordnung 1 folgende Ergebnisse:

Tabelle IV.

Substanz	100 μ/d
Blei	5,99
Eisen	4,03
Aluminium . . .	4,01
Wasser	4,72
Holz	4,38

Für Blei sind nachstehende Werte von μ gewonnen worden:

Tabelle V.

Bereich der Schichtdicke Blei (in cm)	μ	Beobachter
0,4 bis 1,0	0,70	Tuomikoski[6])
0,64 „ 1,21	0,57	Eve[5])
1,0 „ 2,2	0,58	Tuomikoski
1,21 „ 1,79	0,56	Eve
1,79 „ 2,36	0,46	„
2,2 „ 5,4	0,52	Tuomikoski
5,4 „ 12,0	0,50	„
1,0 „ 8,9	0,50	Soddy u. Russell[2])
2,0 „ 22,0	0,50	Soddy, Soddy u. Russell[18])
12,0 „ 15,8	0,39	Tuomikoski
15,8 „ 18,0	0,25	„

Auf den ersten zwei Zentimetern Blei ändert sich μ, indem es von 0,70 auf 0,52 sinkt; von 2 cm bis 22,0 cm ist es konstant und ungefähr gleich 0,50.

Die Werte von Tuomikoski für den Bereich von 12,0 cm bis 18,0 cm sind indessen viel kleiner. Sie sind darauf zurückgeführt worden, daß eine Sekundärstrahlung durch ungenügend geschützte Wandungen in das Elektroskop eingedrungen ist[18]).

b) Absorption der γ-Strahlen des Thorium *D*.

Tabelle VI[3]).

Material	Anordnung 1		Anordnung 2	
	μ	$100\,\mu/d$	μ	$100\,\mu/d$
Blei	0,462	4,05	0,409	3.59
Kupfer	0,294	3,34	0,327	3,71
Messing	0,271	3,25	—	—
Eisen	0,250	3,28	0,285	3,76
Zinn	0,236	3,26	0,277	3,82
Zink	0,233	3,30	0,268	3,79
Schiefer	0,096	3,37	0,106	3,75
Aluminium . . .	0,0915	3,24	—	—
Glas	0,0885	3,52	—	—
Magnesiaziegel . .	0,062	3,23	—	—
Schwefel	0,066	3,69	—	—
Paraffin	0,031	3,61	0,048	5,62

Eve[5]) maß μ für Blei nach der Anordnung 1 und erhielt den Wert 0,46.

c) Absorption der γ-Strahlen des Mesothorium 2.

Tabelle VII[3]).

Material	Anordnung 1		Anordnung 2	
	μ	100 μ/d	μ	100 μ/d
Blei	0,620	5,44	0,642	5,63
Kupfer	0,373	4,23	0,387	4,40
Messing	0,355	4,25	—	—
Eisen	0,316	4,15	0,334	4,38
Zinn	0,305	4,21	0,315	4,35
Zink	0,300	4,24	0,315	4,46
Aluminium . . .	0,119	4,21	0,126	4,45
Glas	0,113	4,48	—	—
Magnesiaziegel . .	0,090	4,69	—	—
Schwefel	0,083	4,65	—	—
Paraffin	0,050	5,80	—	—

d) Absorption der γ-Strahlen des Uranium X.

Tabelle VIII[2]).

Material	Anordnung 1	
	μ	100 μ/d
Quecksilber	0,832	6,12
Blei	0,725	6,36
Kupfer	0,416	4,72
Messing	0,392	4,70
Eisen	0,360	4,72
Zinn	0,341	4,70
Zink	0,329	4,65
Schiefer	0,134	4,69
Aluminium	0,130	4,69
Glas	0,122	4,84
Magnesiaziegel . . .	0,0917	4,78
Schwefel	0,0921	5,16
Paraffin	0,0433	5,02
Kiefernholz	0,0293	7,58

e) Absorption der γ-Strahlen des Aktinium *D*.

Tabelle IX[3]).

Material	Anordnung 2	
	μ	$100\ \mu/d$
Blei	4,24—1,85	37,2—16,2
Kupfer	0,722	8,20
Zink	0,618	8,74
Aluminium	0,234	8,45

Für Blei ist μ nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Schichtdicke des absorbierenden Körpers ab. Es sind nachstehende Werte gewonnen worden:

Tabelle X.

Bereich der Schichtdicke (in cm)	μ	Beobachter
0 bis 0,3	4,21	Eve[5])
0 „ 0,35	4,54	Godlewski[7])
0,2 „ 0,3	4,24	Russell und Soddy[3])
0,3 „ 0,57	2,70	Eve
0,3 „ 0,5	3,26	Russell und Soddy
0,5 „ 0,8	2,50	„ „ „
0,8 „ 1,7	1,85	„ „ „

f) Die γ-Strahlen von Radium *B* sind zuerst von Moseley und Makower[8]) beobachtet worden, die folgende Werte von μ für Blei angeben:

bei einer Bleischicht von 0,1 bis 0,17 cm . . . . $\mu = 6$,
„ „ „ „ 0,3 „ 0,6 „ . . . . $\mu = 4$.

Diese Strahlen sind demnach ungefähr zehnmal weniger durchdringungskräftig als die Strahlen von Radium C_1.

g) Über die γ-Strahlen des Radium *E* ist bislang noch keine systematische Untersuchung veröffentlicht worden. Die Ergebnisse von Gray[9]) deuten jedoch darauf hin, daß sie weniger durchdringungskräftig sind als die γ-Strahlen des Radium *B*.

B. Absorption von γ-Strahlen durch Flüssigkeiten.

Die γ-Strahlen des Radium C_1 sind die einzigen Strahlen, deren Absorption durch Flüssigkeiten und Gase untersucht worden ist. Wie

bei festen Körpern, so ändert sich auch bei Flüssigkeiten und Gasen der Wert von μ für irgendeine bestimmte Flüssigkeit oder ein Gas ein wenig mit der Menge Blei, die sich zwischen der Strahlungsquelle und dem Elektroskop befindet.

Tabelle XI[10]. Ohne Verwendung von Blei.

Flüssigkeit	100 μ/d
Wasser	4,62
Äthylalkohol	4,40
Äthylenbromid	3,95
Propylbromid	4,54
Amylbromid	4,50
Isoamylbromid	4,10
Kohlenstofftetrabromid	3,73
Benzolbromid	4,04
Benzoljodid	4,28
Methyljodid	4,12
Äthyljodid	4,52
Äther	4,46
Metabromanilin	4,56
Gesättigte Lösung von Bleinitrat	5,57
„ „ „ Kaliumjodid	4,81
„ „ „ Kupferchlorid	4,12

Tabelle XII[10]. Die Strahlen gehen durch eine 0,7 cm starke Bleischicht.

Flüssigkeit	100 μ/d
Wasser	4,65
Amylalkohol	4,37
Amylbromid	4,11
Benzoljodid	4,05
Chloroform	4,06
Schwefelsäure	4,11
Bleinitrat	4,75
Kaliumjodid	4,15
Kupferchlorid	4,24
Wismuttrichlorid	4,33
Kadmiumjodid	4,28

Tabelle XIII[11]).

Flüssigkeit	Die Strahlen gehen durch eine 0,3 cm starke Bleischicht 100 μ/d	Die Strahlen gehen durch eine 1 cm starke Bleischicht = Anordnung 1 100 μ/d
Bleinitrat	5,80	5,72
Kupfersulfat . . .	5,53	4,49
Natriumchlorid . .	5,47	4,47
Kalziumchlorid . .	5,25	4,67

C. Absorption der γ-Strahlen des Radium C_1 durch Gase.

Tabelle XIV[11]).

Gas	Die Strahlen gehen durch eine 0,3 cm starke Bleischicht 100 μ/d	Die Strahlen gehen durch eine 1,0 cm starke Bleischicht 100 μ/d
Luft (flüssig) . . .	4,84	4,65
„ (komprimiert) .	4,80	4,60
Kohlensäure (kompr.)	5,10	4,70
Wasserstoff (kompr.)	4,70	—

Der Wert von μ für Luft ist somit 0,000062 oder 0,000060, je nachdem die Dicke der bei den Messungen benutzten Ionisierungskammer aus Blei 0,3 cm oder 1,0 cm beträgt.

Heß[12]) hat den Absorptionskoeffizienten der Strahlen in Luft unter der Annahme bestimmt, daß das Gesetz der umgekehrten Quadrate genau gilt, und daß die Abweichungen von diesem Gesetz der Absorption der Strahlen durch die Luft zuzuschreiben seien.

Er erhielt als Mittelwert aus fünf Versuchen:

$$\mu = 0{,}0000447,$$

also einen um 24 v. H. kleineren Wert, als Chadwick angegeben hat.

Die im § 2 mitgeteilten Versuchsergebnisse lassen folgende Punkte erkennen:

Die γ-Strahlen des Thorium D sind die durchdringungskräftigsten, die wir kennen, die des Radium E die am wenigsten durchdringungsfähigen. Ordnet man die Elemente in der Reihenfolge abnehmenden

Durchdringungsvermögens, so erhält man: Thorium D, Radium C_1, Mesothorium 2, Uranium X, Aktinium D, Radium B und Radium E. Die vier erstgenannten unterscheiden sich jedoch von den übrigen drei durch ihr verhältnismäßig hohes Durchdringungsvermögen. Vergleicht man ihr Durchdringungsvermögen in Körpern, deren Dichte zwischen jener des Aluminiums und jener des Kupfers liegt, so erhält man, wenn man für Radium C_1 den Wert 100 ansetzt:

$$ThD : RaC_1 : \text{Mesothorium } 2 : UrX = 111 : 100 : 95 : 80.$$

Führt man die Vergleichung in Blei aus, so erhält man:

$$ThD : RaC_1 : \text{Mesothorium } 2 : UrX = 125 : 100 : 80 : 78.$$

Die Absorption der Strahlen durch einen Körper erfolgt bei jeder einzelnen Versuchsanordnung nach einem Exponentialgesetz, vorausgesetzt, daß täuschende Sekundäreffekte ausgeschlossen werden, außer bei kleinen Schichtdicken. Der Wert von μ für jede einzelne γ-Strahlenquelle und jede einzelne absorbierende Substanz ändert sich ein wenig mit der Schichtdicke des Bodens des Elektroskops oder der Ionisierungskammer, falls dieser aus Blei ist. Je mehr Blei das Strahlenbündel außer dem absorbierenden Körper zu durchlaufen hat, um so kleiner ist μ für diesen Körper.

Bei den γ-Strahlen des Thorium D und des Radium C_1 ist μ/d für Körper, deren Dichte zwischen 8,9 und 1,9 liegt, konstant; bei Mesothorium 2, Uranium X und Aktinium D ist μ/d für solche Körper konstant, deren Dichte zwischen 8,9 und 2,8 liegt. Wenn der Boden der Ionisierungskammer aus 1,0 cm starkem Blei besteht, ist dieser Wert von μ/d für Radium C_1 0,040 (vgl. Tabelle II und Tabelle IV).

Für feste Körper, deren Dichte kleiner ist als 1,9, und für Flüssigkeiten und Gase ist μ/d nicht konstant. Es ist stets größer als der Mittelwert für Körper mittlerer Dichte.

Soweit die Versuche reichen, lehren die Ergebnisse, daß das Verhältnis

$$\frac{\mu/d \text{ für leichte Körper}}{\mu/d \text{ für Körper, deren Dichte zwischen 8,9 und 2,8 liegt}}$$

um so niedriger ist, je größer das Durchdringungsvermögen der γ-Strahlung ist.

Bei den Radium-γ-Strahlen bewegt sich μ/d für leichte Körper zwischen 0,040 und 0,048.

Die Elemente mit hohem Atomgewicht, wie Wismut, Blei und Quecksilber, absorbieren abnorm stark im Vergleich zu Körpern mittlerer Dichte, gleichviel, ob sie in Gestalt von Elementen untersucht

werden oder in Gestalt von Verbindungen. Diese Abnormität ist am wenigsten ausgeprägt bei den sehr durchdringungskräftigen Strahlen des Thorium D und am stärksten bei denen des Aktinium D, den am wenigsten durchdringungsfähigen unter den untersuchten Strahlen. Der Höchstwert von μ/d für Radium C_1 übersteigt jedoch bei diesen Körpern nicht 0,060 und beträgt für Blei selbst 0,0438.

Diese beiden Regeln für das Absorptionsvermögen der sehr leichten und der sehr schweren Substanzen lassen sich folgendermaßen zu einer einzigen zusammenfassen: Je durchdringungskräftiger die γ-Strahlung ist, um so strenger gilt für jede Substanz das Dichtegesetz.

§ 3. Anfängliche Absorption der γ-Strahlen.

Die Exponentialbeziehung zwischen der Intensität der γ-Strahlung und der Schichtdicke des absorbierenden Körpers, die in einem Bereiche gilt, das sich von 1 oder 2 cm bis zu den größten untersuchten Schichtdicken erstreckt, gilt nicht für solche Schichtdicken, die genügen, um die β-Strahlen vollständig zu absorbieren, bis hinauf zu 1 bis 2 cm. In diesem Bereich nimmt der Absorptionskoeffizient aller Körper, wenn die Messungen mit der Anordnung 2 angestellt werden, mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich ab, bis er konstant wird. Diese Erscheinung hat man allgemein durch die Annahme erklärt, daß die ursprüngliche Strahlung heterogen sei, und daß demzufolge die weichere Strahlung verhältnismäßig stärker ausgesondert werde als die härtere. Selbst wenn die γ-Strahlen des Radium C_1 homogen sind, sind doch die von einer Radiumquelle kommenden γ-Strahlen heterogen, denn sie enthalten die vom Radium B ausgehende weiche Strahlung, die 12 v. H. der Gesamtstrahlung des Radium B und des Radium C_1, durch eine 0,3 cm dicke Bleischicht gemessen, ausmacht[8]).

Wenn man hingegen mit der Anordnung 2 die Messungen bei kleinen Schichtdicken absorbierenden Materials vornimmt, wobei jetzt 2 cm Blei unmittelbar über dem Radium liegen, um jegliche weiche γ-Strahlung auszuschließen, so erhält man wesentlich dieselben Ergebnisse wie vordem. Die Änderung von μ bei geringen Schichtdicken kann daher nicht auf eine Heterogenität der γ-Strahlen allein zurückgeführt werden.

Wenn man nunmehr die Messungen mit der Anordnung 1 ausführt, also mit einem ganz und gar aus Blei hergestellten Elektroskop, wobei dann das absorbierende Material auf das Radium gelegt wird,

so erhält man für verschiedene Körper sehr verschiedene Werte von μ gegenüber den mit der Anordnung 2 gewonnenen. In diesem Bereiche nimmt μ für Blei ab, wie zuvor, aber für Körper wie Kupfer, Zink und Aluminium nimmt μ mit zunehmender Schichtdicke zu, bis ein konstanter Wert erreicht wird.

Eine Zerstreuung der γ-Strahlen in der Substanz und die Erzeugung einer Sekundärstrahlung sind die beiden Hauptursachen dieser Anomalien.

Betrachten wir nunmehr das Verhalten des Zinks bei den beiden Anordnungen: Körper wie Zink, Kupfer und Aluminium zerstreuen die γ-Strahlen in viel stärkerem Maße als Körper mit hohem Atomgewicht, wie Blei [15]). Bei geringen Schichtdicken nimmt die Zerstreuung mit der Schichtdicke zu. Daher nimmt das Verhältnis zwischen der über einen gewissen Winkel zerstreuten Menge und der Menge der Primärstrahlung mit der Schichtdicke zu. Bei einer gewissen Schichtdicke wird dieses Verhältnis konstant, und nunmehr greift der Höchstbetrag der Zerstreuung Platz. Von diesem Punkte ab befindet sich die Primärstrahlung im Gleichgewicht mit der zerstreuten Sekundärstrahlung, und die vereinte Strahlung wird daher nach demselben Gesetze absorbiert wie die Primärstrahlung. Dieses Gesetz ist im vorliegenden Falle ein Exponentialgesetz.

Bei der Anordnung 2 kann beim Zink nur die über kleine Winkel zerstreute Strahlung in das Elektroskop eintreten, weil Zink selbst die Grundfläche bildet. Bei sehr geringen Schichtdicken tritt nur die Primärstrahlung in das Elektroskop ein. Mit zunehmender Schichtdicke gelangt mehr und mehr zerstreute Strahlung hinein. Die Absorption erfolgt daher zu Anfang rascher als später, wenn der Höchstwert der Zerstreuung stattfindet.

Beim Zink kann jedoch in der Anordnung 1 wegen der Entfernung des absorbierenden Materials vom Elektroskop eine viel größere Menge der zerstreuten Strahlung in das Elektroskop eintreten. Daher ist die Gestalt der Kurve für die anfängliche Absorption eine andere. Beim Blei ist die Zerstreuung verhältnismäßig gering. Die hohen Werte von μ für kleine Schichtdicken können daher nicht auf diese Ursache zurückgeführt werden. Sie können möglicherweise auf dem Umstande beruhen, daß die Strahlen heterogen sind [15]) oder sie können von dem härtenden Einflusse des Bleies herrühren.

Wenn man Absorptionskurven für verschiedene Körper in der Weise zeichnet, daß man die Logarithmen der Intensitäten zu Ordinaten und die mit der Dichte multiplizierten Schichtdicken zu Abszissen

macht, so findet man, daß sich diese Kurven für kleine Schichtdicken übereinander anordnen, wobei die Kurven für die Körper vom kleinsten Atomgewicht zuoberst und jene für die Körper mit dem schwersten Atomgewicht zuunterst liegen[9, 18, 15]).

Macht man dasselbe für Schichtdicken, für welche μ konstant ist, so findet man, daß die Kurven für alle Körper, für die das Dichtegesetz gilt (bei Radium C_1 von 1,9 bis 8,9), zusammenfallen[2]).

Bei geringen Schichtdicken ist die Absorption eine Funktion sowohl der Dichte als auch des Atomgewichtes, bei größeren Schichtdicken ist sie einfach eine Funktion der Dichte.

§ 4. Härtung der γ-Strahlen durch Blei.

Durch die Arbeiten von Bragg, Madsen und Eve ist die Tatsache festgestellt worden, daß ein Bündel primärer γ-Strahlen nach dem Durchgange durch eine Bleischicht anscheinend durchdringungskräftiger ist als vordem. Diese Erscheinung ist als „Härtung" bekannt. Die Härtung läßt sich am zweckmäßigsten durch die in Fig. 2 dargestellte Anordnung nachweisen:

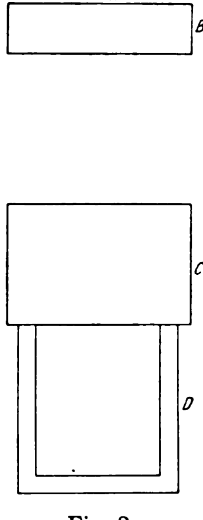


Fig. 2.

A ist eine Radiumquelle, die sich in 25 cm Abstand von einem Elektroskop D aus dickem Blei befindet. B ist eine zwischen A und D, sehr nahe an A, angeordnete Bleischicht, deren Dicke verändert

werden kann. C ist das zu untersuchende absorbierende Material, das als Boden des Elektroskops dient, und dessen Schichtdicke verändert werden kann.

Man nimmt die Werte von μ für C über einen möglichst weiten Bereich der Schichtdicke bei fehlendem B auf; dies wiederholt man mehrmals mit verschiedenen Schichtdicken von B in nächster Nähe von A.

Für jede Schichtdicke von B ist μ für C verschieden, und zwar ist μ für C um so kleiner, je größer die Schichtdicke von B ist. Der Härtungsprozeß scheint langsam, aber unbegrenzt, fortzuschreiten. Die Absorption verläuft in jedem Falle nach dem Exponentialgesetz.

In der Tabelle XV sind die Werte von μ für Zink (C) für Schichtdicken zwischen 0,5 und 6,0 cm, und für verschiedene Schichtdicken von Blei (B) angegeben:

Tabelle XV[3]).

Dicke der Bleischicht in cm	0	0,124	0,25	0,37	0,64	1,24	2,50	3,75
μ für Zink, in $(cm)^{-1}$	0,325	0,322	0,309	0,300	0,291	0,272	0,265	0,258

Neuerdings habe ich diese Beobachtungen weiter ausgedehnt und folgende Ergebnisse erhalten [13]): Wenn B ein Körper — eine Verbindung oder ein Element, von höherem Atomgewicht als C ist, so härtet B die Strahlen für C, und zwar um so mehr, je größer der Unterschied der Atomgewichte ist. Wenn B dasselbe Atomgewicht wie C, oder ein niedrigeres hat, so hat B nicht den geringsten Einfluß auf das in C gemessene Durchdringungsvermögen der Strahlung, einerlei, wie dick B ist.

Somit härtet Blei die Strahlung für alle gewöhnlichen Substanzen, aber die Werte von μ für Quecksilber werden durch die Härtung weniger beeinflußt als die für Kupfer, die Werte für Kupfer werden weniger beeinflußt als jene für Aluminium, und die Werte für Aluminium weniger als die für Graphit.

Graphit kann für keinen Körper härten; Aluminium kann für Graphit härten, aber nicht für Kupfer oder Blei; Kupfer kann für Aluminium oder Graphit härten, aber nicht für Quecksilber oder Blei.

Die einfachste Erklärung [14, 15]) für die Härtung besteht in der Annahme, daß die γ-Strahlen heterogen sind. Der Klarheit wegen wollen wir sie in zwei Gruppen, einer harten und einer weichen, betrachten.

Versuche über die Zerstreuung der γ-Strahlen lehren, daß in Körpern mit niedrigem Atomgewicht, wie Kohle oder Eisen, eine stärkere Zerstreuung stattfindet als in schweren Körpern, wie Blei[15]. Das Verhältnis zwischen dem Betrage der Zerstreuung und jenem der Absorption für die beiden Gruppen ist für die einzelnen absorbierenden Körper verschieden. Wenn eine Primärstrahlung auf eine Bleiplatte trifft, so absorbiert letztere die weiche Strahlung im Verhältnis zur harten viel stärker als Eisen oder Kohle, und demgemäß ist das mittlere Durchdringungsvermögen des heterogenen Strahlenbündels nach dem Durchgange durch Blei größer. Bei Eisen oder Kohle wird dagegen das mittlere Durchdringungsvermögen des Strahlenbündels nicht in so hervortretendem Maße verändert.

Wenn man die γ-Strahlen als Impulse im Äther auffaßt, kann man die Härtung durch Blei in der Weise erklären, daß sie auf einer Verdichtung des Impulses durch das Blei bei seinem Durchgange durch dieses beruhen; je enger nämlich der Impuls ist, um so größer ist sein Durchdringungsvermögen.

Die Erklärungen für die Härtung müssen indessen erweitert werden, ehe sie über sämtliche Tatsachen in befriedigender Weise Rechenschaft zu geben vermögen, beispielsweise darüber, weshalb Blei für Kupfer härtet, für sich selbst aber nicht, oder darüber, weshalb 10 cm Aluminium die γ-Strahlen des Radium C_1 für Kupfer als absorbierenden Körper nicht so stark härten können wie 0,1 cm Blei.

§ 5. Die Homogenität oder Heterogenität der γ-Strahlen des Radium C_1.

Kleeman[16] gelangte auf Grund von Versuchen über die durch γ-Strahlen erzeugten sekundären β-Strahlen zu dem Schlusse, daß die ersteren aus drei Gruppen von Strahlen bestehen müssen. Madsen[17] schloß, daß die γ-Strahlen aus zwei homogenen Strahlungen bestehen, die von der Natur der absorbierenden Substanz unabhängige Werte für μ/d besitzen, nämlich 0,028 bzw. 0,12. Soddy und Russell folgerten aus ihren ersten Versuchsreihen, daß die γ-Strahlen homogen sind, denn sie wurden von allen Körpern nach einem Exponentialgesetz absorbiert. Die Ergebnisse von Tuomikoski (s. Tabelle V) lehren indessen, daß die Absorption nicht nach einem Exponentialgesetz erfolgt, wenn man große Schichtdicken Blei anwendet, und sie weisen auf das Vorhandensein einer γ-Strahlung hin, die mehr als doppelt so durchdringungskräftig ist wie die vom Radium C_1 ausgehenden Strahlen

mittleren Durchdringungsvermögens. Dieses Ergebnis ist jedoch der Kritik ausgesetzt gewesen [18]).

Eine exponentiale Absorption der Strahlen durch Materie rechtfertigt nicht den Schluß, daß sie homogen seien. Die α-Strahlen sind homogen und werden von Materie nicht exponential absorbiert. Die β-Strahlen sind heterogen und werden (in vielen Fällen) exponential absorbiert.

Andererseits lehren die Versuche von Florance [15]) über primäre und sekundäre γ-Strahlen, daß eine allmähliche Umwandlung von der Beschaffenheit der Primärstrahlung zu jener der Sekundärstrahlung stattfindet, und daß daher die γ-Strahlen vollkommen heterogen sind.

F. und W. M. Soddy [18]) haben die Absorption der γ-Strahlen des Radiums in einem Halbkreisbogen gemessen, die von einer im Mittelpunkte einer abgestumpften Halbkugel aus Blei angeordneten punktförmigen Quelle ausgingen. Man kann in diesem Falle für die Absorption eine theoretische Formel ableiten, die, im Gegensatz zu den meisten Absorptionsformeln, mathematisch genau, und nicht nur angenähert richtig ist. Sie beruht auf drei Annahmen: 1. auf der Annahme, daß die γ-Strahlen homogen sind und exponential absorbiert werden; 2. auf der Annahme, daß eine Zerstreuung der Primärstrahlung im Blei nicht stattfindet; 3. auf der Annahme, daß in dem Metall keine durchdringungskräftige Sekundärstrahlung erzeugt wird. Die Gleichung lautet:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\mu T} + \mu T[Ei(-\mu T)] - \mu T[Ei(-\mu R)],$$

wo μ der Absorptionskoeffizient, T die Schichtdicke der abgestumpften Halbkugel vom Halbmesser R und

$$Ei(x) \equiv \int_{\infty}^{-x} \frac{e^{-y}}{y}\, dy$$

ist. Der Bereich der untersuchten Schichtdicken Blei erstreckte sich von 0,05 bis 7,5 cm. Von 0,8 bis 7,5 cm stimmen die experimentell gefundenen Werte mit den theoretischen vollkommen überein, und zwar ist der Wert von μ 0,50, also derselbe wie der bei gewöhnlichen Anordnungen gewonnene (s. Tabelle V). Von 0,05 bis 0,8 cm sind die experimentell gewonnenen Werte etwas größer als die theoretischen. Das beruht zweifellos auf der Anwesenheit von γ-Strahlen des Radium B, die von 0,8 cm Blei fast vollständig absorbiert werden [8]).

Wenn wir uns den komplizierten Charakter der theoretischen Aus-

drücke gegenwärtig halten, so läßt die fast vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment stark vermuten, daß die gemachten Annahmen richtig sind.

Die γ-Strahlen des Radium C_1 sind demnach anfänglich homogen, werden in Blei nicht zerstreut (oder nur in verhältnismäßig geringem Maße) und erzeugen in ihm keine durchdringungskräftige Strahlung.

Die Homogenität der γ-Strahlen schließt die Möglichkeit nicht aus, daß eine Ultra-Gamma-Strahlung von außerordentlich hohem Durchdringungsvermögen vorkommt. Wenn indessen eine solche besteht, so macht sie weniger als 0,1 v. H. der anfänglichen γ-Strahlung aus[18]).

§ 6. Sekundäre γ-Strahlen.

Wenn primäre γ-Strahlen auf einen Körper auftreffen, so wird eine Sekundärstrahlung erzeugt. Ein Teil davon besteht in einer Korpuskularstrahlung, die ihrem Charakter nach den β-Strahlen ähnlich ist, und ein Teil besteht in einer sehr durchdringungskräftigen Strahlung, die, wie Eve[19]) nachgewiesen hat, dem γ-Strahlen-Typus angehört.

Kleeman[20]) hat die von verschiedenen Metallen ausgehenden Sekundärstrahlungen untersucht und daraus gefolgert, daß sich die sekundären γ-Strahlungen in drei homogene Gruppen teilen lassen, die drei homogenen Gruppen im primären Strahlenbündel entsprechen. Madsen[17]) hat auf Grund einer Untersuchung der Strahlung, die seitens eines Schirmes in der Richtung ausgesandt wird, in der sich die primären γ-Strahlen bewegen, den Schluß gezogen, daß ein ausgesprochener Unterschied, sowohl in der Beschaffenheit als auch im Betrage, zwischen der sekundären Emergenzstrahlung und der sekundären Inzidenzstrahlung besteht, und daß diese Sekundärstrahlung keine eigentliche Sekundärstrahlung ist, sondern einfach eine zerstreute Primärstrahlung.

Die erschöpfendste Untersuchung über diesen Gegenstand hat Florance angestellt[15]).

Der von ihm benutzte Apparat ist in Fig. 3 dargestellt. Ein Elektroskop aus Blei von 7 cm^3 mit 0,3 cm starken Wänden wurde von einem hölzernen Arm getragen, der so gedreht werden konnte, daß sich das Elektroskop auf einem Kreisbogen von 25 cm Halbmesser bewegte. 300 mg Radiumbromid wurden hinter einem Bleischirm angeordnet, um das Eindringen direkter Strahlung in das Elektroskop zu verhindern. Die Radiatoren waren 11×11 cm groß. Das

Elektroskop konnte in 7 verschiedene Stellungen gebracht werden, und zwar erhielt es in der ersten Stellung die direkte Strahlung und stand in der siebenten senkrecht zu dieser, während die übrigen Stellungen Zwischenstellungen zwischen diesen beiden waren. Die Menge und die Beschaffenheit der von den Radiatoren ausgehenden Sekundärstrahlung wurde für verschiedene Stellungen des Elektroskops untersucht, und ihre Änderung mit Gestalt, Natur und Schichtdicke des Radiators wurde im einzelnen verfolgt. Florance erhielt folgende Ergebnisse:

Sekundäre γ-Strahlen werden von beiden Seiten einer Platte ausgesandt, die γ-Strahlen ausgesetzt ist. Diese Strahlung ist heterogen

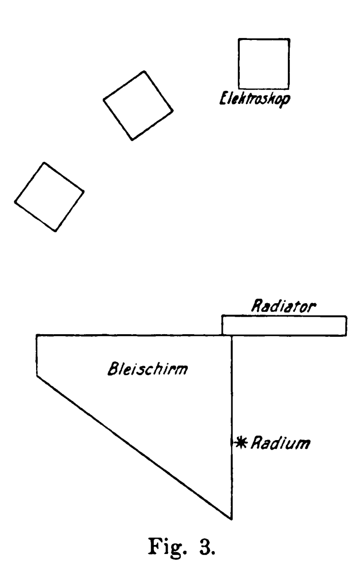


Fig. 3.

und leitet sich durch einen Zerstreuungsvorgang von der Primärstrahlung her. Die sekundäre Emergenzstrahlung ist in allen Fällen durchdringungskräftiger als die sekundäre Inzidenzstrahlung, aber nicht so durchdringungskräftig wie die Primärstrahlung. Es findet eine allmähliche Umwandlung von der Beschaffenheit der Primärstrahlung zu jener der sekundären Emergenzstrahlung und weiter zu jener der sekundären Inzidenzstrahlung statt. Die Beschaffenheit hängt somit von der Stellung des Elektroskops gegenüber der Richtung ab, in welcher die primären γ-Strahlen wandern.

Es findet eine allmähliche Abnahme der Menge der sekundären γ-Strahlung statt, und zwar von jener Menge, die aus dem Radiator

in der Richtung der ursprünglichen Strahlung austritt, zu jener, die ihm in der entgegengesetzten Richtung wieder zugestrahlt wird.

Für Radiatoren aus verschiedenem Material ändert sich die Beschaffenheit der Sekundärstrahlung; wenn man aber für jeden Radiator die richtige Schichtdicke wählt, so ist die Beschaffenheit der Sekundärstrahlung von dem Material des Radiators unabhängig. Die Körper mit niedrigem Atomgewicht erzeugen mehr sekundäre γ-Strahlung als die schweren Materialien. Von den leichteren Materialien ist jedoch eine größere Gewichtsmenge erforderlich, ehe der Höchstbetrag erreicht wird. Mit anderen Worten: leichte Körper zerstreuen bei einer gegebenen Gewichtsmenge auf 1 cm^3 des Volumens stärker als schwerere. Florance fand bei sekundären γ-Strahlen ähnliche Härtungseinflüsse, wie sie mit primären γ-Strahlen erhalten wurden. Das ist natürlich nur zu erwarten, da doch die Sekundärstrahlen einfach die über einen größeren oder kleineren Winkel zerstreuten Primärstrahlen sind.

Bisher ist das Vorkommen einer wahren sekundären γ-Strahlung, die in einem Radiator durch eine Verwandlung der Primärstrahlen erregt worden wäre, und die den durch primäre Röntgenstrahlen erregten sekundären charakteristischen Röntgenstrahlen ähnlich wäre, noch nicht beobachtet worden. Wenn eine Metallplatte einem durchdringungskräftigen Bündel primärer Röntgenstrahlen ausgesetzt ist, so wird bekanntlich von der Platte eine Röntgenstrahlung ausgesandt, die nachweislich aus zwei verschiedenen Typen besteht. Der eine dieser Typen ist in seinem Durchdringungsvermögen und seinen allgemeinen Eigenschaften der Primärstrahlung ähnlich und ist einfach zerstreute Primärstrahlung. Der andere Typus ist eine vollkommen umgewandelte Röntgenstrahlung, die homogen ist, und deren Durchdringungsvermögen charakteristisch für das Metall ist, von dem sie ausgesandt wird. Diese letztere Strahlung wird von einer gegebenen Metallplatte nur dann ausgesandt, wenn das Primärstrahlenbündel an Durchdringungsvermögen einen bestimmten Mindestwert überschreitet, nämlich das Durchdringungsvermögen der charakteristischen Strahlung, wenn sie erzeugt wird.

Bei den Röntgenstrahlen beträgt der von dem zerstreuten Typus herrührende Anteil der Gesamtstrahlung, wenn gleichzeitig eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt wird, gewöhnlich nur 1—2 v. H. Je durchdringungskräftiger indessen das Strahlenbündel ist, um so größer ist das Verhältnis der zerstreuten Strahlung zur charakteristischen. Nun sind γ-Strahlen stark durchdringungskräftige Röntgenstrahlen. Es ist daher zu erwarten, daß das Verhältnis des zerstreuten

und durchdringungskräftigeren Typus zu dem charakteristischen und weniger durchdringungskräftigen so groß ist, daß es unmöglich ist, letzteren mit den heutzutage gebräuchlichen Verfahren nachzuweisen.

§ 7. Erzeugung von γ-Strahlen durch β-Strahlen.

Wenn Röntgenstrahlen auf Materie auftreffen, so wird außer anderer erzeugter Strahlung eine korpuskulare Strahlengattung hervorgerufen. Ferner tritt, wenn in einer Röntgenröhre Elektronen auf die Antikathode auftreffen, der umgekehrte Vorgang ein, nämlich die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch das Elektron. Ein ähnlicher Sachverhalt liegt bei den β- und γ-Strahlen vor: β-Strahlen werden von beiden Seiten einer von γ-Strahlen getroffenen Platte ausgesandt, und unter geeigneten Bedingungen läßt sich die Erzeugung von γ-Strahlen durch β-Strahlen bewirken. Dieser letztgenannte Vorgang, der eine notwendige Folgerung der Braggschen Theorie der γ-Strahlen ist, ist erst neuerdings durch die Untersuchungen von Gray nachgewiesen worden [9]).

Beim Radium C_1 sind aus dem Atom kommende γ-Strahlen in so großer Menge vorhanden, daß sie die mögliche Erzeugung von γ-Strahlen durch β-Strahlen zu verschleiern streben, wie aus den Versuchen von Starke [21]) hervorgeht.

Gray benutzte als β-Strahlenquelle ein Radium-E-Präparat, das nur eine geringe Menge schwach durchdringungsfähiger γ-Strahlen aussendet und deshalb für den Zweck sehr geeignet ist. Die β-Strahlen ließ er auf Radiatoren aus verschiedenen Metallen auftreffen und untersuchte die Menge und die Beschaffenheit der erzeugten γ-Strahlen, sowohl an der abgewandten Seite der Platte, als auch an der von den β-Strahlen getroffenen Seite. Gray [22]) erhielt folgende Ergebnisse:

Die durch β-Strahlen erzeugte Emergenz-γ-Strahlung ist ihrer Menge nach allgemein größer als die Inzidenzstrahlung und ebenfalls durchdringungskräftiger. Das Verhältnis der durch β-Strahlen erzeugten Emergenz-γ-Strahlung zur Inzidenz-γ-Strahlung ist für Radiatoren aus demselben Material um so größer, je dünner der Radiator ist. Für Radiatoren, die dick genug sind, um die β-Strahlen zu bremsen, ist dieses Verhältnis um so größer, je niedriger das Atomgewicht des Radiators ist. Die Chance dafür, daß ein β-Strahl in einem Radiator einen γ-Strahl hervorbringt, ist in roher Annäherung proportional dem Atomgewicht des Radiators, vorausgesetzt, daß der β-Strahl vollständig absorbiert wird. Die Versuche von Gray lehren, daß der γ-Strahl ein

Etwas ist, dessen Richtung nahezu die des β-Strahles ist, von dem es erregt wird.

§ 8. Das Verhältnis der Intensität der γ-Strahlung zu jener der zugehörigen β-Strahlung.

Die Tatsache, daß jeder Körper, der einen γ-Strahl ausschleudert, auch einen β-Strahl ausschleudert, läßt sehr stark eine genetische Verwandtschaft zwischen beiden vermuten. Es besteht indessen keine einfache Beziehung zwischen dem mittleren Durchdringungsvermögen der γ-Strahlen und jenem der β-Strahlen. Ordnet man die γ-Strahlen aussendenden Körper nach absteigendem Durchdringungsvermögen, so erhält man: Thorium D, Radium C_1, Mesothorium 2, Uranium X und Aktinium D; dagegen ergeben die β-Strahlen liefernden Körper, in derselben Weise angeordnet, die Reihenfolge: Radium C_1, Uranium X, Thorium D, Aktinium C und Mesothorium 2.

Ein bemerkenswerterer Umstand sind indessen die Verschiedenheiten im Verhältnis der Intensität der γ-Strahlen zur Intensität der β-Strahlen bei den verschiedenen Elementen. Bekanntlich tragen die γ-Strahlen des Radium C_1 annähernd 2 v. H. zur Ionisierung der β- und γ-Strahlen in einem Elektroskop bei. Naturgemäß würden wir erwarten, daß die γ-Strahlen der anderen Elemente einen ähnlichen prozentischen Beitrag liefern. Das ist jedoch nicht der Fall.

Wenn wir dieses Verhältnis bestimmen, so messen wir dabei einen höchst komplizierten Effekt wegen tatsächlicher Verschiedenheiten in der Absorption, dem Betrage der Zerstreuung usw. bei den verschiedenen zu untersuchenden β- und γ-Strahlen. Wenn wir dieses Verhältnis für alle Körper unter denselben Versuchsbedingungen messen, können wir einen Näherungswert dafür erhalten. Die Ergebnisse sind im nachstehenden mitgeteilt; dabei ist das Verhältnis γ/β für Radium C_1 gleich 100 gesetzt worden.

Die in der Tabelle XVI enthaltenen verschiedenen Werte des Verhältnisses für eine und dieselbe Substanz beruhen auf Verschiedenheiten der Methoden, nach denen die Messungen ausgeführt worden sind. Das Verhältnis der γ-Strahlen-Energie zur β-Strahlen-Energie ist für Radium C_1, Mesothorium 2 und Thorium D sehr ähnlich. Aktinium D und Uranium X liefern nur 2—12 v. H. so viel γ-Strahlen für jeden β-Strahl wie Radium C_1, während Radium E weniger als 1 v. H. liefert. Auf Grund der gewöhnlichen Annahme, nach welcher der β-Strahl der Vater des γ-Strahles in dem zerfallenden Atom ist,

Tabelle XVI[2, 3, 23]).

Körper	Verhältnis $\frac{\text{Intensität der } \gamma\text{-Strahlung}}{\text{Intensität der } \beta\text{-Strahlung}}$
Radium C_1	100
Mesothorium 2	114—80
Thorium D	76 - 51
Aktinium D	6—12
Uranium X	2— 6
Radium E	0,8

ist die Annahme naturgemäß, daß dieses Verhältnis für alle β-Strahlen liefernden Substanzen nahezu konstant sein würde. Einige Körper senden indessen 50—100 mal so viel γ-Strahlen für jeden β-Strahl aus wie andere. Bisher ist noch keine Erklärung für dieses Ergebnis auf Grund irgendeiner Theorie der γ-Strahlen vorgeschlagen worden.

§ 9. Theorien der γ-Strahlen.

In den vorstehenden Abschnitten habe ich die Eigenschaften der γ-Strahlen behandelt, welche direkt experimentell untersucht worden sind. Nunmehr wollen wir die Natur des γ-Strahles selbst betrachten.

Die ursprüngliche Theorie der γ- oder Röntgenstrahlen, nach welcher diese einen Typus eines elektromagnetischen Impulses im Äther bilden, der sich nach allen Richtungen hin ausbreitet und durch die plötzliche Hemmung oder das plötzliche Loslassen eines β-Teilchens bzw. eines Elektrons hervorgerufen wird, diese Theorie wird jetzt von den Forschern auf dem Gebiete der Radioaktivität allmählich aufgegeben, obgleich sie bei manchen Forschern auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen noch Anklang findet. Der hauptsächliche Einwand gegen die Theorie des sich ausbreitenden Impulses liegt darin begründet, daß sie nicht imstande ist, die durch die Strahlen hervorgerufene Ionisation zu erklären. Eve[24]) hat das folgendermaßen nachgewiesen. Die mittlere Reichweite eines γ-Strahles in Luft beträgt ungefähr 250 Meter. Das zur Erzeugung eines Ions erforderliche Mindestmaß an Energie beträgt $2{,}5 \times 10^{-11}$ Erg. Ein solches Ion kann in 250 Metern Entfernung von der radioaktiven Strahlungsquelle erzeugt werden. Wenn A der Flächeninhalt des Querschnittes durch ein Molekül ist, so beträgt auf der Fläche A in 250 Metern Entfernung vom Zentrum

die Energie eines γ-Strahles $2,5 \cdot 10^{-11}$ Erg. Mithin muß sie auf der Fläche A in 1 cm Abstand von der Quelle $2,5 \cdot 10^{-11} (25000)^2$ Erg betragen. Nun verlassen sekundlich $3,4 \cdot 10^{10}$ γ-Strahlen ein Curie Radium-C_1. Daher sollte bei gleichmäßiger Verteilung die von einem Gramm Radium ausgehende γ-Strahlung auf der Fläche A in 1 cm Abstand $3,4 \cdot 10^{10} \times 2,5 \cdot 10^{-11} (25000)^2$ Erg, oder $5 \cdot 10^8$ Erg, in der Sekunde betragen.

Die Gesamtenergie aller Strahlungen, gemessen auf der Oberfläche einer Kugel, wäre daher ungeheuer viel größer als der tatsächlich gemessene Wert $1,3 \cdot 10^6$ Erg in der Sekunde.

Es ist somit unmöglich, die γ-Strahlung als sich gleichmäßig nach allen Richtungen hin ausbreitend anzusehen. Aus ähnlichen Gründen kann sie sich nicht konisch ausbreiten. Kein Zug von Impulsen oder keine Übereinanderlagerung von Impulsen vermag irgendwie für die zur Ionisierung erforderliche Energie aufzukommen. Der γ-Strahl, mag er nun korpuskularer Natur sein oder elektromagnetischer, muß sich linear fortpflanzen[24]).

Eine zweite Schwierigkeit für die Annahme dieser Theorie ergibt sich aus einer Untersuchung der sekundären β-Strahlen, die von γ-Strahlen erzeugt werden, wenn diese auf Materie auftreffen. Nach einer Theorie eines sich ausbreitenden Impulses müßte die Verteilung der auf beiden Seiten einer von γ-Strahlen getroffenen Platte erzeugten Sekundärstrahlung dieselbe sein. Es findet sich indessen stets mehr Sekundärstrahlung auf der Rückseite der getroffenen Platte (Emergenzstrahlung) als auf der Vorderseite (Inzidenzstrahlung).

Nach dieser Theorie muß auch die Quelle der β-Strahlung ihren Sitz im Innern des von dem γ-Strahle getroffenen Atomes haben, da die Erzeugung des β-Strahles durch den γ-Strahl auf der Beschleunigung einer Explosion im Innern des Atomes durch den γ-Strahl beruht. Es ist daher zu erwarten, daß kein Zusammenhang zwischen der Richtung der durch γ-Strahlen von Materie erzeugten β-Strahlen und der Bewegungsrichtung der γ-Strahlen bestehen wird. Ferner müßte die Geschwindigkeit des β-Strahles nicht von der Beschaffenheit des γ-Strahles abhängen, sondern von irgendeiner Eigenschaft des Atoms.

In beiden Fällen erweist indessen das Experiment genau das Gegenteil und läßt sich sehr einfach auf Grund der Theorie von Bragg erklären, die gegenwärtig die allgemeinste Annahme findet.

Bragg[25, 26, 27]) betrachtet den γ-Strahl als ein negatives Elektron, das mit einer zur Neutralisierung seiner Ladung hinreichenden Menge

positiver Elektrizität vergesellschaftet ist. Ob es ein mit einem positiven Elektron vergesellschaftetes negatives Elektron (ein neutrales Paar) ist, bleibt eine offene Frage. Auf alle Fälle ist es korpuskularen Charakters, und nicht elektromagnetischen, und pflanzt sich daher geradlinig fort.

Die Theorie beruht auf folgenden Erwägungen:

Wenn ein γ-Strahlenbüschel senkrecht auf eine Platte fällt, so gehen von beiden Seiten der Platte β-Strahlen aus, und zwar nicht in gleicher Menge und mit gleichem Durchdringungsvermögen, wie nach der Impulstheorie zu erwarten wäre, sondern auf der Rückseite der Platte in stärkerem Maße als auf der Vorderseite. Ihre Verteilung ist gerade so, wie sie sich ergeben würde, falls die β-Strahlen anfänglich, wenn sie gebildet werden, einfach die Bewegungslinie der γ-Strahlen verlängerten, und falls ihre weiteren Bewegungen auf der gewöhnlichen Zerstreuung beruhten, welche β-Strahlen erleiden. Ferner hängt die Geschwindigkeit des β-Strahles, der von einem γ-Strahl erzeugt wird, nicht von der Natur des Atomes ab, in dem er entsteht, sondern sie steht in unmittelbarem Zusammenhange mit der Beschaffenheit des γ-Strahles. Die Energie des β-Strahles wird diesem mithin durch den γ-Strahl zugeführt, und das Atom ist nicht der Sitz der β-Strahlen-Energie, sondern nur die Ursache der Energieübertragung. Die Bewegungsgröße der β-Strahlen ist einfach eine Fortdauer der Bewegungsgröße der γ-Strahlen.

Weiter ist die Geschwindigkeit des durch den Röntgenstrahl ausgetriebenen Kathodenstrahles annähernd dieselbe wie die des Kathodenteilchens in der ursprünglichen Röntgenröhre. Es kann keine Rede sein von einer Ansammlung von Röntgenstrahlenenergie in einem Atom, bis genügend vorhanden ist, um einen Kathodenstrahl auszuschleudern, denn dann würde die Natur des Atomes von Einfluß sein, und das ist gerade das Gegenteil von dem, was man experimentell findet. Mithin muß ein Röntgenstrahl zur Erzeugung eines Kathodenstrahles ausreichend sein. Versuche beweisen auch, daß der Röntgenstrahl nicht mehr Energie haben kann, als das Kathodenteilchen in der Röntgenröhre besessen hatte. Diese beiden Tatsachen lehren, daß ein Kathodenstrahl nur einen Röntgenstrahl und ein Röntgenstrahl nur einen Kathodenstrahl erzeugen kann, wobei er an diesen seine Energie und seine Bewegungsrichtung abgibt. In ähnlicher Weise erzeugt ein β-Strahl nur einen γ-Strahl und ein γ-Strahl einen β-Strahl. Die Erzeugung eines β-Teilchens ist immer von dem Verschwinden eines γ-Strahles begleitet, und umgekehrt.

Eine Folgerung aus der Braggschen Theorie ist, daß γ-Strahlen nicht unmittelbar ionisieren, sondern nur durch Erzeugung von β-Strahlen. Der Beweis hierfür ist, daß der γ-Strahl einen β-Strahl von derselben Geschwindigkeit erzeugt, einerlei, wieviel Materie er durchlaufen hat. Er kann also nicht seine Energie unberührt erhalten, während er Materie durchläuft, und gleichzeitig Ionisation hervorbringen, was eine Verausgabung von Energie bedingt. Gase werden natürlich durch γ-Strahlen ionisiert, aber das kommt, weil diese β-Strahlen erzeugen, welche diese Arbeit leisten.

Die Geschichte des γ-Strahles bei seinem Durchgange durch Materie wird nunmehr sehr vereinfacht:

Wenn er das radioaktive Atom verläßt, besitzt er einen anfänglichen Energievorrat. Seine Bewegung ist geradlinig, verändert durch Begegnungen mit Atomen, welche die Bewegungsrichtung ändern können (Zerstreuung), nicht aber seine Energie. Die Gestalt des Gebildes kann wechseln, indem aus dem γ-Strahl ein β-Strahl entsteht und als solcher ein Gas zu ionisieren vermag und dabei allmählich seine Energie einbüßt. Es findet jedoch kein plötzlicher Hinzutritt und keine plötzliche Entziehung von Energie statt. Es kann eine zweite Gestaltsänderung, aus einem β-Strahl in einen γ-Strahl, stattfinden, wie Gray gezeigt hat. Die Energie des β-Strahles wird an den γ-Strahl übergeben, und nunmehr kann keine weitere Energie verloren werden, bis der γ-Strahl wiederum in einen β-Strahl verwandelt wird, der dann durch Absorption und durch Ionisation weitere Energie verlieren kann. Es findet so wenig eine Änderung in etwas anderem statt als in der Gestalt, daß wir eine Kontinuität der Existenz beider annehmen können, bis die ganze Energie verausgabt ist.

Der Haupteinwand gegen die oben skizzierte Theorie von Bragg leitet sich aus Ergebnissen ab, die nicht mit γ-Strahlen erhalten worden sind, sondern mit Röntgenstrahlen.

Barkla verwirft eine Korpuskulartheorie der γ-Strahlen zugunsten einer Impulstheorie, und zwar auf Grund von Versuchen, die er und andere Forscher mehrere Jahre lang mit Röntgenstrahlen angestellt haben. Ein primäres Röntgenstrahlenbündel, das von einer Röntgenröhre aus in einer zur Fortpflanzungsrichtung des Kathodenstromes senkrechten Richtung fortschreitet, ist teilweise polarisiert. Die zerstreute Strahlung, die in einer Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung fortschreitet, ist ebenfalls polarisiert, und zwar so, wie es dieselbe Theorie voraussagt. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen der zerstreuten Strahlung in einer

Richtung, die jener des Primärstrahlenbündels angenähert entgegengesetzt ist, und jener in einer Richtung senkrecht dazu, ist bis auf 5 v. H. gleich dem auf Grund dieser Theorie berechneten Werte.

Neuerdings hat Barkla weitere Beweise gefunden[28]). Er hat die Verteilung sekundärer Röntgenstrahlen in der Nähe einer von den Primärstrahlen getroffenen Platte untersucht und gefunden, daß die Versuchsergebnisse der Gleichung

$$I_\alpha = I_{\pi/2}(1 + \cos^2\alpha)$$

genügen. In dieser Gleichung ist $I_{\pi/2}$ die Intensität der längs der Normalen zur Platte fortschreitenden Sekundärstrahlung und I_α die Intensität jener Sekundärstrahlung, die längs einer Linie fortschreitet, welche mit der Normalen einen Winkel α bildet. Diese Beziehung läßt sich aus einer Impulstheorie ableiten, welche der Zerstreuung Rechnung trägt.

Eine Impulstheorie erklärt auch viel einfacher als eine Korpuskulartheorie die Erzeugung sekundärer charakteristischer Röntgenstrahlungen durch primäre Röntgenstrahlenbündel.

Wenn ein Bündel primärer Röntgenstrahlen von hinreichend hohem Durchdringungsvermögen auf eine Platte, beispielsweise aus Zink, auffällt, so wird ein sekundäres homogenes Röntgenstrahlenbündel erregt, dessen Durchdringungsvermögen für das Zinkatom charakteristisch ist. Dieses vom Zink ausgehende Strahlenbündel ist seinerseits imstande, eine charakteristische Strahlung in jedem beliebigen Atom zu erregen, dessen Atomgewicht kleiner ist als das des Zinks, beispielsweise in Kupfer oder Eisen; dagegen kann der umgekehrte Vorgang, nämlich die Erregung einer charakteristischen Strahlung in Zink durch die für Kupfer charakteristische Strahlung, nicht eintreten. Diese Strahlungen werden angesehen, als seien sie von derselben Natur wie Fluoreszenzstrahlungen, und sie finden daher auf Grund einer Impulstheorie eine leichte Erklärung.

J. J. Thomson[29]) hat kürzlich die ursprüngliche Theorie des γ-Strahles als eines sich ausbreitenden Impulses modifiziert. Thomson stellt sämtliche Eigenschaften eines Elektrons durch eine einzige Kraftröhre dar. Diese einem Elektron anhaftende Kraftröhre ist ein Doppelkegel mit kleinem Scheitelwinkel, derart, daß nur innerhalb dieses Kegels das Elektron irgendwelche elektrische Kraft ausübt. Wenn das Elektron innerhalb einer Zeit τ plötzlich gehemmt wird, so entsteht in der Kraftröhre ein Knoten, und durch die Wanderung

solcher Knoten längs der Röhre wird $\frac{ac}{\tau}$ seiner Energie ausgestrahlt. Hier bedeutet a den Halbmesser des Elektrons, das als eine Kugel aufgefaßt wird, und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Energie des γ-Strahles ist somit in einem Knoten konzentriert. Sie bleibt konstant, wenn der Knoten in den Raum hinaus wandert und der Kraftröhre folgt, von der angenommen wird, daß sie die Geschwindigkeit, die sie vor der Hemmung des Elektrons besessen hatte, beibehält, bis sie von der Störung erreicht wird.

Die Konstanz der Energie beruht auf der Länge des Knotens und ist proportional seinem Abstand von dem Elektron, von dem er ausgegangen ist, und diese beruht ihrerseits auf der gleichförmigen Vorwärtsbewegung jenes Teiles der Röhre, der noch nicht von der Störung erreicht worden ist.

Eine vierte Theorie des γ-Strahles ist von Stark[30]) vorgeschlagen worden und gründet sich auf die Plancksche Lichtquantenhypothese. Stark faßt den γ-Strahl als eine Energiemenge auf, die sich nicht gleichmäßig nach allen Richtungen ausbreitet, sondern in einem kleinen endlichen Volumen konzentriert bleibt, dessen Schwerpunkt sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt. Diese Theorie ähnelt der Braggschen insofern, als sie den γ-Strahl als geradlinig sich fortpflanzende Energie betrachtet. In Starks Theorie ist der γ-Strahl jedoch nicht materieller Natur und nicht durch seine Geschwindigkeit, sondern durch seine Schwingungszahl ν charakterisiert. Seine Energie E ist mit letzterer verbunden durch die Gleichung $E = h\nu$, in der h die Plancksche Strahlungskonstante ist. Die γ-Strahlen sind demnach Röntgenstrahlen von höherer Frequenz, denn je größer die Frequenz des Strahles ist, um so größer ist sein Durchdringungsvermögen. Die experimentellen Daten, auf welche sich diese Theorie gründet, sind denen ähnlich, auf denen Bragg seine Theorie aufbaut, nur wurden sie aus einer Untersuchung von Röntgenstrahlen gewonnen und nicht von γ-Strahlen. Wenn ein Kathodenstrahlenbündel Röntgenstrahlen erzeugt, so werden diese letzteren nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität und gleicher Absorbierbarkeit erzeugt. Die auf der Hinterseite der Normalebene erzeugten Röntgenstrahlen besitzen größere Intensität und größeres Durchdringungsvermögen als die auf der anderen Seite erzeugten. Die Röntgenstrahlen erzeugen, selbst in großer Entfernung vom Punkte ihrer Entstehung, ihrerseits Kathodenstrahlen, deren Energie von derselben Größenordnung ist wie jene der primären Kathodenstrahlen, von denen die Röntgenstrahlen erzeugt worden sind.

Diese Tatsachen werden beide durch die Theorie von Stark leichter erklärt, als durch die gewöhnliche Impulstheorie. Der Vorzug der Starkschen Theorie der γ-Strahlen liegt darin, daß sie die γ-Strahlen als elektromagnetischer Natur und polarisierbar auffaßt und dabei doch in befriedigender Weise das Versuchsergebnis zu erklären vermag, auf das zuerst Bragg hingewiesen hat, daß nämlich, wenn γ-Strahlen auf eine Platte treffen, die Emergenz-β-Strahlung sowohl intensiver als auch durchdringungskräftiger ist als die Inzidenzstrahlung.

v. Schweidler[31]) hat versucht, zwischen einer Impulstheorie der γ-Strahlen und den Theorien von Bragg und Stark eine Entscheidung dadurch zu treffen, daß er auf indirektem Wege die Anzahl der γ-Strahlen zählte, die durch eine Öffnung, deren Größe verändert werden kann, in eine Ionisationskammer eintreten.

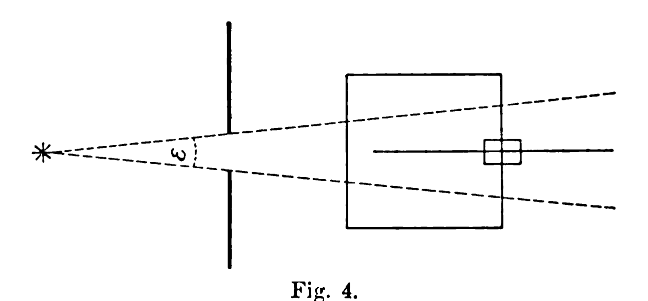


Fig. 4.

Ein Schema seiner Apparatur ist in Fig. 4 dargestellt.

Eine Radiumquelle wird bei A angeordnet. $B_1 B_2$ ist eine Öffnung in einem Schirm, die in Größe verändert werden kann. C stellt die Ionisationskammer dar.

Wenn I die Ionisation ist, wenn der räumliche Öffnungswinkel ω ist, I' die Ionisation, wenn er ω' ist, so ist

$$I' = I \frac{\omega'}{\omega}.$$

Diese Beziehung läßt sich nach den beiden Theorien verschieden deuten.

Nach einer Ätherimpulstheorie ist die Anzahl der Ionisation hervorrufenden γ-Strahlen bei zwei verschiedenen Öffnungen im Schirm dieselbe, nur sinkt das Ionisierungsvermögen eines Strahles proportional mit der Verkleinerung der Öffnung.

Nach den Theorien von Bragg und Stark dagegen bewahrt jede

durch die Öffnung hindurchgehende Einheit ihre Ionisierungsfähigkeit, ihre Anzahl ändert sich indessen mit der Größe der Öffnung. Durch Zählung der durch das Loch hindurchgehenden γ-Strahlen ist es möglich, zwischen den beiden Theorien zu entscheiden. Dies sollte durch Beobachtung der Schweidlerschen Schwankungen geschehen. Sowohl v. Schweidler[31]) als auch Meyer[32]) haben dies experimentell versucht. Der letztgenannte Forscher schloß aus seinen Ergebnissen, daß die γ-Strahlen anisotrop seien, das heißt, daß die Energie auf Flecken konzentriert ist, die sich zufällig verteilen und voneinander unabhängig sind. Es ist indessen dargetan worden[31]), daß man nach dem Verfahren v. Schweidlers nicht zu einer Entscheidung zwischen den beiden einander entgegengesetzten Theorien gelangen kann, sofern nicht die γ-Strahlen selbst unmittelbar ionisieren, eine Annahme, die nach der Braggschen Theorie nicht zu rechtfertigen ist. Es hat sich herausgestellt, daß die γ-Strahlen nicht nur die Schweidlerschen Schwankungen tatsächlich zeigen, sondern daß die Zahl der von einem γ-Strahl erzeugten Ionenpaare auch um einen Mittelwert schwankt.

Laby und Burbidge[33]) haben ebenfalls versucht, zwischen den beiden Theorien zu entscheiden, und zwar nach einer Methode, die im wesentlichen dieselbe ist wie die v. Schweidlers. Bei einem ihrer Versuche benutzten sie eine kastenartige Ionisationskammer mit einer ebenen Elektrode in der Mitte. Die durch die feststehende γ-Strahlenquelle in der einen Hälfte der Kammer erzeugten positiven Ionen wurden auf der einen Seite der flachen Elektrode aufgefangen, die aus der anderen Hälfte der Kammer stammenden negativen Ionen auf der anderen Seite der Elektrode.

Es wurden große Schweidlersche Schwankungen beobachtet, wenn die γ-Strahlenquelle in der Ebene der Elektrode außerhalb der Kammer angeordnet war. Dieses Ergebnis kann folgendermaßen erklärt werden:

1. entweder sind die vom Radium kommenden γ-Strahlen ausgeschleuderte Teilchen,

2. oder die Anzahl der durch eine konstante γ-Strahlenquelle in Luft erzeugten Ionen ist Schwankungen unterworfen.

Die ganze Frage nach der Natur der γ-Strahlen ist offenbar eine recht verwickelte, und es besteht eine tatsächliche Unstimmigkeit in den Versuchsergebnissen, so daß verschiedene Arbeitswege zu entgegengesetzten Schlüssen führen. Ehe dieser Punkt erledigt werden kann, sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

§ 10. Ionisierung durch γ-Strahlen.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß es eine der Folgerungen aus der Braggschen Theorie ist, daß γ-Strahlen nur durch Vermittelung der β-Strahlen ionisieren, die sie erzeugen. Dem entspricht jedoch der experimentelle Befund nicht.

McLennan[34]) ließ ein γ-Strahlenbündel durch zwei Ionisationskammern hindurchgehen, von denen die eine aus Blei hergestellt war, die andere aus Blei mit einer Aluminiumauskleidung. Er verglich dann den in beiden Fallen auftretenden Ionisationsstrom. Die Ionisierung läßt sich auf zwei Quellen zurückführen, einmal auf die unmittelbare Einwirkung der γ-Strahlen auf das Gas, das andere Mal auf die durch die γ-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen, die von den Wänden der Ionisierungskammer ausgehen. Erstere ist bei beiden Kammern dieselbe, letztere ist verschieden. McLennan stellt nun auf Grund bekannter Daten eine Beziehung zwischen den Sekundärstrahlungen auf, die seitens der γ-Strahlen in den beiden verschiedenen Kammern erzeugt werden, und leitete aus seinen Ergebnissen ab, daß ein Drittel der Ionisation in einem Bleielektroskop von der unmittelbaren Wirkung der γ-Strahlen herrührte.

Laby und Kaye[35]) untersuchten die Beziehungen zwischen Ionisation und Druck für verschiedene Gase, die in einem Aluminiumelektroskop enthalten waren und den von Radium ausgehenden γ-Strahlen ausgesetzt wurden.

Aus ihren Ergebnissen leiteten sie ab, daß der größere Teil der Ionisation von den sekundären β-Strahlen herrührt, die durch die γ-Strahlen aus den Aluminiumwänden erregt werden. Die von der unmittelbaren Einwirkung der γ-Strahlen herrührende Ionisation ist ihrem Betrage nach gering, aber leicht meßbar, und ändert sich direkt wie der Druck.

W. Wilson[36]) untersuchte mit einer Ionisierungskammer, die teils aus Aluminium und teils aus Messing hergestellt war, die Änderung der Ionisation mit dem Druck in Luft in einem Bereich von einer bis zu vierzig Atmosphären. Die γ-Strahlen stammten von Radium C_1. Wie Laby und Kaye, schloß auch Wilson, daß die unmittelbar von γ-Strahlen herrührende Ionisation sich wie der Druck ändert, aber mehrere Male kleiner ist als die von den seitens der γ-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen herrührende.

Kleeman[37]) hat eine andere Methode benutzt, um dieses Problem anzugreifen, nämlich die Methode des Magnetfeldes. Er ließ γ-Strahlen

von Radium in eine Ionisationskammer eintreten, die durch ein ganz dünnes Aluminiumblättchen in zwei Abteilungen geteilt wurde. Auf die Strahlen, welche durch die erste Abteilung hindurchgingen, konnte er ein sehr starkes Magnetfeld wirken lassen. Wenn das Magnetfeld nicht angelegt ist, so rührt die Ionisation in der zweiten Abteilung der Kammer von γ-Strahlen und von sekundären β-Strahlen her. Durch Anlegung des stärksten Magnetfeldes ließ sich jedoch die Ionisation nicht weiter als bis auf 50 v. H. des ursprünglichen Wertes hinabdrücken. Die Schlußfolgerung ist mithin, daß wenn sämtliche β-Strahlen durch das Magnetfeld aus der zweiten Ionisationskammer fortgelenkt würden, 50 v. H. der Ionisation unmittelbar von γ-Strahlen herrühren.

Bragg[27]) behauptet jedoch, daß keiner dieser Versuche die Annahme rechtfertigt, daß γ-Strahlen unmittelbar ionisieren, und er hat verschiedene schwache Punkte in den bisherigen Arbeiten über den Gegenstand nachgewiesen.

Er selbst hat durch Untersuchungen an Röntgenstrahlen gezeigt, daß die Ionisation in einer Ionisierungskammer sich vollkommen durch die Wirkung der sekundären Kathodenstrahlen allein erklären läßt. Bei einem Versuche ließ er primäre Röntgenstrahlen durch eine Öffnung in eine Ionisierungskammer eintreten. Über diese Öffnung wurde eine Karte gelegt, und auf diese Karte, der Ionisierungskammer zunächst, wurden neun Lagen Silberfolie gelegt; dann wurde der Strom gemessen. Wenn die Folien auf die andere Seite der Karte gelegt wurden, war die Stromstärke viel kleiner. Sie möge mit A bezeichnet werden. Der Unterschied rührt von den Kathodenstrahlen vom Silber her. Aus dieser Größe und aus den Absorptionskoeffizienten der angewandten Strahlen für Karton und für Silber, sowie aus den Abmessungen der benutzten Ionisierungskammer wurde die von den Kathodenstrahlen allein herrührende Wirkung berechnet. Der experimentell gefundene Wert der Ionisation, A, und der auf Grund der Annahme berechnete Wert, daß Röntgenstrahlen nicht ionisieren, stimmen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen überein. Es ergibt sich mithin der Schluß, daß Röntgenstrahlen und γ-Strahlen nicht unmittelbar ionisieren.

Wir sehen also, daß, solange nicht weitere Versuche angestellt werden, diese wichtige Frage offen bleiben muß.

§ 11. Die Beziehung der γ-Strahlen zu atmosphärischen Erscheinungen.

Die durchdringungskräftige Strahlung, die von Rutherford, Cooke und McLennan entdeckt worden ist, ist eine von der An-

wesenheit von Uranium, Radium, Thorium und Aktinium in der Erde und der Atmosphäre herrührende γ-Strahlung. Ihr Vorhandensein läßt sich am leichtesten dadurch nachweisen, daß man dicke Schirme aus Blei oder Wasser rings um das Elektroskop anbringt; dann findet man, daß dessen „natürlicher Abfall" vermindert ist. Wright[38]) fand ferner, daß die Ionisation in einem Elektroskop, die an verschiedenen Orten auf dem Lande konstant war, merklich verringert wurde, wenn es auf das dicke Eis des Ontariosees gestellt wurde. Der Unterschied in der Ionisation beruht auf der gänzlichen oder teilweisen Absorption der aus der Erde kommenden γ-Strahlung durch das Eis. Gockel[39]) hat eine ähnliche Abnahme beobachtet, als er die Ionisation erst auf dem Festlande und dann auf dem Wasser eines Sees maß. Diese durchdringungskräftige Strahlung muß fast ganz aus der Erde selbst kommen. Aus Daten über die Menge der Radiumemanation und der Thoriumemanation in der Luft läßt sich berechnen, daß die von radioaktiven Produkten in der Luft herrührende γ-Strahlung nur ungefähr 3—4 v. H. der aus der Erde stammenden beträgt. Die Richtigkeit dieser Rechnung wird dadurch bestätigt, daß die durchdringungskräftige Strahlung über dem Meere so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

Der theoretische Wert für die Zahl der im Kubikzentimeter sekundlich durch die von der Erde ausgehende durchdringungskräftige Strahlung erzeugten Ionen ist von Eve[24]) zu 1,6 berechnet worden. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der, den Wright in Toronto erhalten hat, nämlich 2,5 und als der, den Wulf[40]) erhalten hat, der seine Messungen über einem See ausführte und 4,9 erhielt. Er ist auch beträchtlich kleiner als der Unterschied in der Zahl der Ionen, den man im Kubikzentimeter in jeder Sekunde erhält, wenn man ein ungeschütztes Elektroskop gut mit Blei schützt; dieser Unterschied beträgt 6. Dieser Wert stellt indessen nicht nur die Wirkung der durchdringungskräftigen Strahlung dar, sondern auch die aller Strahlung vom β-Typus, welche sie etwa begleiten kann[41]). Die wahrscheinlichste Erklärung der Unstimmigkeit zwischen dem theoretischen Werte und dem experimentell gefundenen liegt in dem Umstande, daß die atmosphärische Ionisation nicht gänzlich von radioaktiven Agenzien herrührt.

Eve[48]) hat den Wert für den Koeffizienten der Luft für die durchdringungskräftige Strahlung zu 0,000044 $(\mathrm{cm})^{-1}$ angenommen (einen Wert, der indessen beträchtlich kleiner ist als der experimentell gefundene) und mit diesem die Wirkung der durchdringungskräftigen Strahlung in verschiedenen Höhen über der Oberfläche auf der Erde

berechnet. Er setzte die Ionisation an der Oberfläche zu 100 an und erhielt die nachstehenden Werte für verschiedene Höhen:

Tabelle XVII.

Höhe über der Oberfläche in m	Intensität der durchdringungskräftigen Strahlung
0	100
1	98
10	83
100	36
1000	0,1

Diese Rechnung ist nur eine Näherungsrechnung und berücksichtigt weder die Abnahme in der Dichte der Luft mit zunehmender Höhe, noch die Abnahme in der Zahl der Ionen mit abnehmendem Druck. Diese Faktoren würden in dem Sinne wirken, daß sie sich gegenseitig aufheben.

Experimentell ist jedoch eine rasche Abnahme der Ionisation mit zunehmender Höhe nicht gefunden worden. Wulf[42]) hat eine Abnahme um 40 v. H. in der von durchdringungskräftiger Strahlung herrührenden Ionisation für eine Höhe von 300 m beobachtet; was die Theorie fordert, ist aber eine Abnahme um 64 v. H. für 100 m. Gockel[43]) fand ebenfalls nur eine mäßige Abnahme der Ionisation um 30 v. H. bei einer Höhe von 4000 m, während Heß[12]) fand, daß die Ionisation in Höhen zwischen 150 und 1070 m praktisch konstant war und von jener an der Oberfläche wenig abwich.

Wir haben mithin einen ausgesprochenen Mangel an Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und den theoretisch zu erwartenden Werten. Wenn wir nun für die atmosphärische Strahlung eine radioaktive Ursache annehmen, so müssen wir bei den Daten, über die wir zurzeit verfügen, annehmen, daß die durchdringungskräftige Strahlung sowohl viel leichter durch die Luft hindurchgeht, als auch mehr Ionen erzeugt, als wir nach Laboratoriumsversuchen mit Radium *C* und Thorium *D* schließen können. Höchstwahrscheinlich ist der wirkliche Koeffizient der Luft für die durchdringungskräftigen Strahlen viel kleiner als die Werte, die man im Laboratorium gegefunden hat, und zwar wegen der härtenden Wirkung des Materiales, aus dem sich die Erdrinde zusammensetzt (vgl. § 4); aber selbst, wenn wir dies zugeben, ist die Beziehung der γ-Strahlen zur atmosphärischen Ionisation noch nicht vollständig aufgeklärt.

§ 12. Die Anzahl der durch γ-Strahlen erzeugten Ionen.

Eve[24]) hat die Anzahl der durch γ-Strahlen erzeugten Ionen direkt bestimmt. Die aus dem Werte des Absorptionskoeffizienten der Luft berechnete mittlere Reichweite der γ-Strahlen des Radium C_1 beträgt 250 m. Unter der Annahme, daß der γ-Strahl ein Gebilde mit einer geradlinigen Bahn ist, findet Eve, daß jeder γ-Strahl auf einer durchschnittlichen Fluglänge $3 \cdot 10^4$ Ionen erzeugt, oder 1,2 Ionen auf jedes cm der Bahn. Die Anzahl der Ionen, die im ccm in einem Abstand von 1 cm von 1 Curie Radium C_1 in Luft unter Atmosphärendruck sekundlich gebildet werden, beträgt $3{,}74 \cdot 10^9$. Nimmt man an, daß die β- und die γ-Strahlen, gleich den α-Strahlen, nahezu alle ihre Energie bei der Ionisierung verausgaben, so ist es möglich, die Wärmewirkung der γ-Strahlen aus der Anzahl der von ihnen erzeugten Ionen zu berechnen. Wenn 110 Kalorien stündlich die gesamte Wärmewirkung ausmachen, die von den α-, β- und γ-Strahlen aus einem Gramm Radium herrührt, so tragen die γ-Strahlen 4,5 Kalorien oder 4 v. H. der Gesamtwirkung bei. Dieser berechnete Wert ist nicht unvereinbar mit den Versuchsergebnissen von Rutherford und Barnes, die eine Zunahme um etwa 2 Kalorien erhielten, als in einem Bleizylinder ein Drittel bis die Hälfte der γ-Strahlen absorbiert wurden.

§ 13. Anwendung der γ-Strahlen zum Eichen. Temperatureinflüsse und γ-Strahlen.

Will man die Intensitäten radioaktiver Substanzen vergleichen, so verfährt man sowohl viel genauer als auch viel bequemer, wenn man die Messungen mit γ-Strahlen anstellt, als wenn man sie mit β- oder mit α-Strahlen vornimmt, und man führt, wo es irgend möglich ist, γ-Strahlen-Messungen aus. Beim Eichen von Radiummengen, oder bei der Bezeichnung von Radiothorium- oder Mesothoriummengen durch Radiumeinheiten kann man mit γ-Strahlen mit einem möglichen Fehler von nur 0,2 v. H. messen[44]).

Der Einfluß der Temperatur auf verschiedene Erscheinungen, die mit den von radioaktiven Körpern ausgehenden Strahlungen in Zusammenhang stehen, ist am bequemsten mit γ-Strahlen untersucht worden, obschon die Ergebnisse ohne Zweifel auch für α- und β-Strahlen gelten. Bronson[45]) hat gezeigt, daß die Intensität der von einer Radiumquelle ausgehenden γ-Strahlen in dem untersuchten Temperaturbereiche von -180^0 C bis $+1600^0$ C von der Temperatur unabhängig ist. Ferner zeigten Rutherford und Petavel[46]), daß die γ-Strahlung von Radiumemanation, die momentan einem Druck von un-

gefähr 1200 Atmosphären und einer Temperatur von nicht unter 2500° C ausgesetzt. wurde, sich im Augenblicke der Explosion nicht veränderte.

Die Absorption von γ-Strahlen durch Materie ist unabhängig von der Temperatur der absorbierenden Substanz, das heißt, sie hängt nur von der Anzahl der Atome ab, durch die der Strahl tatsächlich hindurchgeht, ohne Rücksicht auf deren Temperatur. Das hat Wilson[47]) für Kupfer als absorbierenden Körper für Temperaturen von 15 bis 700° und Chadwick[11]) für Luft für Temperaturen von +15° bis —180° nachgewiesen (s. Tabelle XIV). Die Ionisation von Luft durch γ-Strahlen hängt nachgewiesenermaßen nur von ihrem Druck ab, und nicht von ihrer Temperatur.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 19. März 1912.)

Nachtrag zu meinem Bericht über Ionenbeweglichkeit.

Von J. Franck.

Herr Przibram hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß einige von mir aus seinen Arbeiten zitierte Werte der Ionenbeweglichkeit in Dämpfen (Wien. Ber. **117**, 665, 1908) in einer späteren Arbeit (Wien. Ber. **118**, 332, 1909), die ich leider übersehen habe, Korrekturen erfahren haben. Es haben daher an Stelle der in der betr. Tabelle sich findenden Zahlen folgende zu treten.

Substanz	Temperatur	u_+	u_-	Beobachter
Wasser.	100°	1,10	0,95	K. Przibram
Methylalkohol . .	66°	0,37	0,38	"
Äthylalkohol. . .	79°	0,34	0,35	"
Propylalkohol . .	97°	0,22	0,22	"
Isobutylalkohol. .	105°	0,21	0,21	"
Isoamylalkohol. .	130°	0,19	0,23	"
Methylazetat . .	58°	0,19	0,24	"
Äthylazetat . . .	77°	0,16	0,19	"
Propylazetat. . .	100°	0,15	0,17	"
Essigsäure . . .	120°	0,20	>0,20	"

Berlin, Juni 1912.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

G. A. Berti, Esperienze con tubi Wehnelt ad ossido di calcio. Rend. Lomb. **45**, 121—138, 1912.

W. H. Bragg, On the direct or indirect nature of the ionization by *X*-rays Phil. Mag. **23**, 647—650, 1912.

N. Campbell, Ionization by collision. Phil. Mag. **23**, 400—412, 1912.

N. Campbell, Ionization by alpha rays. Phil. Mag. **23**, 462—483, 1912.

K. T. Compton, The influence of the contact difference of potential between the plates emitting and receiving electrons liberated by ultraviolet light on the measurement of the velocities of these electrons. Phil. Mag. **23**, 579—593, 1912.

H. Dember, Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichts. Phys. Zeitschr. **13**, 207—212, 1912.

A. J. Dempster, On the mobility of ions in air at high pressures. Phys. Rev. **34**, 53—57, 1912.

G. Eckmann, Über Wanderung und Diffusion der *RaA*-Atome. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 157—187, 1912.

J. Franck, Bericht über Ionenbeweglichkeit. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 235 bis 270, 1912.

K. Fredenhagen, Die Abgabe negativer Elektronen von erhitzten Metallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 384—397, 1912.

H. Greinacher, Über die Stromkurve für gleichförmig ionisierte Luft. Ann. d. Phys. **37**, 561—568, 1912.

C. Grieb, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse des Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgases. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 377—381, 1912.

G. Owen and **J. H. T. Roberts,** On the effect of clouds on ionization. Phil. Mag. **23**, 352—367, 1912.

J. Robinson, The photoelectric properties of thin metal films. Phil. Mag. **23**, 542—551, 1912.

H. Schneider, Die Energie der aus glühendem *CaO* entweichenden Elektronen. Ann. d. Phys. **37**, 569—593, 1912.

T. S. Taylor, A determination of the number of ions produced by an alpha particle from polonium. Phil. Mag. **23**, 670—676, 1912.

J. J. Thomson, Ionization by moving electrified particles. Phil. Mag. **23**, 449—457, 1912.

J. S. Townsend, Determination of the coefficient of interdiffusion of gases and the velocity of ions under an electric force, in terms of mean free paths. Proc. Roy. Soc. **86**, 197—206, 1912.

J. S. Townsend, The charges on ions. Phil. Mag. **23**, 677—679, 1912.

L. Weißmann, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 257—278, 1912.

L. Wertenstein, Über die Ionisation durch radioaktiven Rückstoß. Le Rad. **9**, 6—19, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Bouty, Potentiel d'effluve et potentiel de décharge dans les gaz très raréfiés. Ann. chim. phys. **25**, 430—432, 1912.

K. Eisenmann, Über die Potentialverteilung im dunkeln Kathodenraum. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 297—314, 1912.

O. Hovda, Electrical discharge from a point to plane. Phys. Rev. **34**, 25 bis 33, 1912.

W. Matthies, Findet im Quecksilber-Vakuumlichtbogen ein elektrischer Massentransport statt und tritt an der *Hg*-Anode ein von der Stromdichte und dem Anodenfalle abhängiger Reaktionsdruck auf? Bemerkung zu der Arbeit des Herrn A. Perot: „Sur la luminescence de l'arc au mercure dans le vide". Ann. d. Phys. **37**, 721—738, 1912.

E. J. Moore, Reaction effects produced by the discharge of electricity from points in gases and the bearing of these effects on the theory of the small ion. Phys. Rev. **34**, 81—95, 1912.

A. Occhialini, Le condizioni necessarie per l'adescamento dell'arco. Cim. **3**, 220—232, 1912.

A. Righi, Rotations produites par le champ magnétique dans l'air ionisé à basse pression. C. R. **154**, 488—490, 1912.

A. Righi, Sulla scarica a scintilla in un gas rarefatto e sulla sua trasformazione in fascio di raggi magnetici. Cim. **3**, 159—176, 1912.

W. H. Westphal, Über den Potentialverlauf in nächster Nähe der Kathode bei der Glimmentladung. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 223—245, 1912.

3. Elektrische Strahlen.

T. Barratt, On the numbers and ranges of the α-particles emitted by the emanation and active deposit of thorium. Proc. Phys. Soc. London **24,** 112—119, 1912.

K. Birkeland, Mouvement d'une particule électrisée dans un champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **33,** 32—50, 151—175, 1912.

A. H. Bucherer, Die neuesten Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons. Ann. d. Phys. **37,** 597—598, 1912.

N. Campbell, Ionization by alpha rays. Phil. Mag. **23,** 462—483, 1912.

J. Danysz u. **J. Götz,** Über die β-Strahlen der induzierten Radioaktivität mit langsamer Entwickelung. Le Rad. **9,** 6, 1912.

J. Danysz, Über die β-Strahlen der Familie des Radiums. Le Rad. **9,** 1—5, 1912.

H. Geiger, Note on the scattering of α-particles. Proc. Roy. Soc. **86,** 235 bis 240, 1912.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α-particles from uranium. Phil. Mag. **23,** 439—445, 1912.

E. Henriot, Études des rayons émis par les métaux alcalins. Ann. chim. phys. **25,** 377—404, 1912.

Ch. T. Knipp, On the production of a helix of rays from the Wehnelt cathode. Phys. Rev. **34,** 58—61, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über das Verhalten von Kanalstrahlen beim Durchgang durch Gase. Ber. Heidelberg. Akad. **1912,** 1. Abh.

W. Kossel, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen in der Nähe des Optimums der Primärgeschwindigkeit. Ann. d. Phys. **37,** 393 bis 424, 1912.

E. Marsden u. **T. Barratt,** Die von den aktiven Niederschlägen des Thoriums und des Aktiniums ausgesandten α-Teilchen. Phys. Zeitschr. **13,** 193—199, 1912.

E. Regener, Zählung von Kathodenstrahlteilchen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 400—408, 1912.

T. S. Taylor, A determination of the number of ions produced by an alpha particle from polonium. Phil. Mag. **23,** 670—676, 1912.

J. J. Thomson, Application of positive rays to the study of chemical reactions. Proc. Cambr. Soc. **16,** 455, 1912.

4. Die Ionen in Metallen.

A. L. Bernoulli, Neuere Arbeiten über Thermoelektrizität von Legierungen und Verbindungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9,** 270—300, 1912.

D. Owen, Free electrons in metals. Electrician **68,** 844—846, 1912.

N. Puschin u. **E. Dischler,** Elektrizitätsleitung der *Cu-As*-Legierungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** chem. T., 125—132, 1912.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. II. Metallische Leitung der Elektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. **9,** 188—203, 1912.

Z. de Thullie, Contribution à la théorie des effets galvano- et thermomagnétiques. Krak. Anz. **1912**, 59—80.

5. Ionisation in Elektrolyten.

N. Campbell, Note on the electrical resistance of xylol-alcohol mixtures. Phil. Mag. **23**, 668—670, 1912.

K. Drucker, Die Chloride von Zink und Quecksilber in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 236—249, 1912.

H. K. Richardson and **F. D. Taylor,** Conductivity of mixtures of copper sulphate and sulphuric acid. Trans. Amer. Electroch. Soc. **20**, 179 bis 184, 1911.

E. Rimbach u. **K. Weitzel,** Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 279—302, 1912.

H. J. Schlesinger u. **R. P. Calvert,** I. Die Leitfähigkeit von Ammoniak in (wasserfreier) Ameisensäure. II. Ameisensäurehydrolyse. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1924—1933, 1911.

G. Schulze, Die Bildung schlecht leitender Schichten bei der Elektrolyse des Glases. Ann. d. Phys. **37**, 435—471, 1912.

E. Wilke, Über das elektrische Verhalten von Gelen bei mechanischer Deformation. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 398—399, 1912.

R. Wintgen, Leitfähigkeit und Ionenkonzentration in Gemischen von Molybdänsäure mit organischen Säuren. Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 281 bis 290, 1912.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

P. Achalme, Du rôle des électrons interatomiques dans l'électrolyse. C. R. **154**, 647—649, 1912.

A. Anderson, On a copper-zinc uranium oxide cell and the theory of contact electromotive forces. Proc. Phys. Soc. London **24**, 102—106, 1912.

J. O. W. Barratt u. **A. B. Harris,** Elektroosmose und Konzentration der Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 221—225, 1912.

A. Berthier, Contribution à l'étude des piles à gaz. Piles à gaz liquéfiés. Lum. él. **17**, 355—363, 390—397; **18**, 7—12, 1912.

Le Comte de Baillehache, Détermination de la force électromotrice de l'élément Weston normal par M. M. Haga et Boerema. Journ. de phys. **2**, 112—120, 1912.

K. Drucker, Die Chloride von Zink und Quecksilber in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 236—249, 1912.

G. v. Elissafoff, Über die Beeinflussung der Elektroendosmose in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **79**, 385—420, 1912.

G. Grube, Beiträge zur Passivitätstheorie. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 189—211, 1912.

G. Guglielmo, Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle

coppie voltaiche costanti e sulla teoria della pila. Lincei Rend. **21,** 194—201, 1912.

G. v. Hevesy, The electrochemistry of radioactive bodies. Phil. Mag. **23,** 628—646, 1912.

C. van Rossem, Die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten. Chem. Weekbl. **9,** 90—99, 1912.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

K. Birkeland, Mouvement d'un particule électrisée dans un champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **33,** 32—50, 151—175, 1912.

A. H. Bucherer, Die neuesten Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons. Ann. d. Phys. **37,** 597—598, 1912.

E. Cunningham, Die Anwendung der mathematischen Theorie der Relativität auf die Elektronentheorie der Materie. Proc. Math. Soc. **10,** 116 bis 127, 1911.

J. Kroò, Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrika. Phys. Zeitschr. **13,** 246—249, 1912.

G. Mie, Die Grundlagen einer Theorie der Materie. Erste Mitteilung. Ann. d. Phys. **37,** 511—534, 1912.

O. W. Richardson, Some applications of the electron theory of matter. Phil. Mag. **23,** 594—627, 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. L. Addenbrooke, On the properties of dielectrics in alternating fields. Electrician **68,** 829—831, 1912.

L. Décombe, Théorie électronique des phénomènes diélectriques résiduels. Application à la chaleur de Siemens. Journ. de phys. **2,** 181—196, 1912.

D. Dobroserdow, Untersuchung der Dielektrizitätskonstante von Gemischen aus flüssigen, nicht assoziierten organischen Lösungsmitteln. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** chem. T., 396—449, 1912.

R. Gans, Zur Magnetonentheorie. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Notiz des Herrn A. Heydweiller.) Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 367—370, 1912.

P. de la Gorce et **P. Girault,** Influence de la fréquence sur la rigidité diélectrique. Bull. Soc. intern. des Électr. **2,** 39—44, 1912.

F. Holm, Untersuchungen über magnetische Hysteresis. 29 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1912.

K. Ihde, Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von Mangan, Mangankupfer und Chrom. 57 S. Diss. Marburg 1912.

J. Kroò, Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrika. Phys. Zeitschr. **13,** 246—249, 1912.

H. Merczyng, Über die Brechung elektrischer Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge in flüssiger Luft. Krak. Anz. **1911**, 489—492.

M. Owen, Magnetochemische Untersuchungen. Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. II. Ann. d. Phys. **37**, 657—699, 1912.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (13e note). Bull. soc. chim. **11**, 159—163, 1912.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (15e note). Bull. soc. chim. **11**, 201—206, 1912.

A. Perrier and **H. K. Onnes,** Magnetic researches. V. The initial susceptibility of nickel at very low temperatures. Proc. Amsterdam **14**, 1004—1007, 1912.

E. Riecke, Zur molekularen Theorie der Piezoelektrizität des Turmalins. Gött. Nachr. **1912**, 253—266.

G. Vallauri, Magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali. Cim. **3**, 233—238, 1912.

P. Walden, Über die Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze. I. Teil. Bull. Pétersbourg **1912**, 305—332.

S. R. Williams, A model of the elementary magnet. Phys. Rev. **34**, 40 bis 47, 1912.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

L. Ciemchomski, Die Absorptionsspektren einiger verflüssigter Gase im Ultraviolett. Diss. Freiburg (Schweiz) 1911.

F. Cremer, Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 349—367, 1912.

C. R. Crymble, The relation between the absorption spectra of metallic ions and their valency. Journ. chem. soc. **101**, 266—273, 1912.

F. Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 129—146, 1912.

K. Eisenmann, Über die spektrale Breite ultraroter und ultravioletter Schwingungen, sowie ihre Beziehung zu den verschiedenen Kristallsystemen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 315—321, 1912.

A. Faucon, Sur le pouvoir rotatoire du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbon. C. R. **154**, 652—655, 1912.

K. Försterling, Theoretisches über die Fortpflanzung des Lichtes in absorbierenden aktiven einachsigen Kristallen. Gött. Nachr. **1912**, 217 bis 239.

C. Gutton, Expériences sur la vitesse de la lumière dans les milieux réfringents. Journ. de phys. **2**, 196—203, 1912.

J. Koenigsberger u. **K. Küpferer,** Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern. Ann. d. Phys. **37**, 601—641, 1912.

S. B. Mc Laren, The emission and absorption of radiation in any material system and complete radiation. Phil. Mag. **23**, 513—542, 1912.

P. Th. Muller et **E. Carrière,** Sur la réfraction et la dispersion des azotates de mercure. C. R. **154**, 695—698, 1912.

P. Th. Muller et **V. Guerdjikoff,** Sur la réfraction et la rotation magnétique des mélanges. C. R. **154,** 507—510, 1912.

Th. St. Patterson and **E. F. Stevenson,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. XVII. The relationship between the chemical constitution and the influence of a solvent. Journ. chem. soc. **101,** 241—249, 1912.

W. Rohn, Anomale Dispersion einiger organischer Farbstoffe. 46 S. Diss. Straßburg 1911.

Rubens, Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption langwelliger Strahlen in festen Isolatoren. Berl. Ber. **1911**, 215.

H. Rubens u. **G. Hertz,** Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen festen Isolatoren. Berl. Ber. **1912,** 256—274.

F. Schwers, Nouvelles recherches sur la „constante de réfraction". Bull. de Belg. **1912,** 55—80.

L. Tschugaeff u. **A. Ogorodnikoff,** Über Rotationsdispersion. IV. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und auf die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **79,** 471—480, 1912.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Goldstein, Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen in ultraviolettem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen, Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **13,** 188—193, 1912.

Th. Liebisch, Über die Fluoreszenz der Sodalith- und Willemitgruppe im ultravioletten Licht. Berl. Ber. **1912,** 229—240.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

P. V. Bevan, Spectroscopic observations: lithium and cäsium. Proc. Roy. Soc. **86,** 320—329, 1912.

A. Cotton, Zu einer Arbeit von O. M. Corbino: Über die spektroskopische Beobachtung des Lichts bei periodisch variierender Intensität. Le Rad. **9,** 20—21, 1912.

L. Dunoyer, Observations nouvelles sur la fluorescence de la vapeur de sodium. C. R. **154,** 815—818, 1912.

G. S. Fulcher, Der Stark-Doppler-Effekt an Wasserstoffkanalstrahlen in Luft. Phys. Zeitschr. **13,** 224—228, 1912.

E. Gehrcke u. **R. Seeliger,** Über das Leuchten der Gase unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 335—343, 1912.

F. Goos, Wellenlängen-Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. I. Teil. λ 4284—5324. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11,** 1—12, 1912.

G. A. Hemsalech, L'influence de la capacité, de la self-induction et de la

distance explosive sur la vitesse de projection des vapeurs lumineuses dans l'étincelle électrique. C. R. **154**, 767—769, 1912.

A. L. Hughes, A note on short wave lengths in the mercury arc spectrum. Proc. Cambr. Soc. **16**, 428—429, 1912.

E. S. Johansen, Eine eigentümliche Leuchterscheinung in der Bunsenflamme und das Flammenspektrum des Schwefels. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 20—26, 1912.

J. Koenigsberger u. **K. Küpferer,** Zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern. Ann. d. Phys. **37**, 601—641, 1912.

F. Lunkenheimer, Entgegnung auf Herrn Starks Bemerkung zu meiner Abhandlung über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **37**, 823—831, 1912.

A. Occhialini, Fenomeni luminosi all' inizio dell' arco. Linc. Mem. **1912**, 12 p.

H. Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 374—392, 393 bis 432, 1912.

A. Perot, Les principes de Doppler-Fizeau et de Michelson et les raies d'absorption. Journ. de phys. **2**, 171—176, 1912.

G. Wendt, Untersuchungen an Quecksilberlinien. Struktur, Veränderung der Linien und des Spektrums bei Verdünnung des Metalldampfes. Zeemaneffekt in schwachen und starken Feldern. Ann. d. Phys. **37**, 535—560, 1912.

H. A. Wilson, The theory of spectral series. Phil. Mag. **23**, 660—662, 1912.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton, Sur les mesures du phénomène de Zeeman. Journ. d. phys. **2**, 97—104, 1912.

A. Cotton, Der positive Zeemaneffekt in Gasen und die Theorie von Ritz. Le Rad. **8**, 449—456, 1911.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique et constitution chimique. C. R. **154**, 818—821, 1912.

P. D. Foote, The magnetic rotation and ellipticity produced by mirrors of massive metals. Phys. Rev. **34**, 96—110, 1910.

R. Fortrat, Bemerkungen über die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes. Le Rad. **8**, 456—458, 1911.

J. Koenigsberger u. **K. Kilchling,** Considerations concerning light radiation etc. Ann. d. Phys. **37**, 845—846, 1912.

St. Loria, The magnetooptic Kerr-effect in ferromagnetic compounds and alloys. II. Proc. Amsterdam **14**, 970—983, 1912.

P. Th. Muller et **V. Guerdjikoff,** Sur la réfraction et la rotation magnétique des mélanges. C. R. **154**, 507—510, 1912.

F. Paschen, Die Asymmetrie des Zeemanschen Tripletts. Phys. Zeitschr. **13**, 252—253, 1912.

W. Voigt u. **H. M. Hansen,** Das neue Gitterspektroskop des Göttinger

Institutes und seine Verwendung zur Beobachtung der magnetischen Doppelbrechung im Gebiete von Absorptionslinien. Phys. Zeitschr. **13**, 217—224, 1912.

G. Wendt, Untersuchungen an Quecksilberlinien. Struktur, Veränderung der Linien und des Spektrums bei Verdünnung des Metalldampfes. Zeemaneffekt in schwachen und starken Feldern. Ann. d. Phys. **37**, 535—560, 1912.

R. W. Wood, Bemerkungen zu der A. Heurungschen Arbeit: Untersuchungen über die magnetooptischen Effekte bei Chlor und Jod. Ann. d. Phys. **37**, 594—596, 1912.

P. Zeeman, Betrachtungen über Lichtstrahlung unter dem gleichzeitigen Einflusse elektrischer und magnetischer Kräfte und einige durch sie angeregte Versuche. Erster Teil. Phys. Zeitschr. **13**, 177—183, 1912.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

W. H. Bragg, On the direct or indirect nature of the ionization by X-rays. Phil. Mag. **23**, 647—650, 1912.

J. C. Chapman, Preliminary note on the characteristic homogeneous Röntgen radiation from elements of high atomic weight. Proc. Cambr. Soc. **16**, 399—404, 1912.

A. S. Eve and **F. H. Day,** On the absorption of Röntgen rays in air. Phil. Mag. **23**, 683—688, 1912.

Th. Laby u. P. W. Burbidge, Die Natur der γ-Strahlen. Le Rad. **8**, 464 bis 465, 1911.

E. Meyer, Zur Diskussion über die Struktur der γ-Strahlen. Notiz zu einer Bemerkung des Herrn J. Stark. Phys. Zeitschr. **13**, 253—254, 1912.

E. Meyer, Über die Struktur der γ-Strahlen. II. Ann. d. Phys. **37**, 700 bis 720, 1912.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

K. Auwers, Spektrochemische Untersuchungen. Lieb. Ann. **387**, 165 bis 253, 1912.

J. W. Brühl†, Spektrochemie des Stickstoffs. IX. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 481—510, 1912.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique et constitution chimique. C. R. **154**, 818—821, 1912.

C. R. Crymble, The relation between the absorption spectra of metallic ions and their valency. Journ. chem. soc. **101**, 266—273, 1912.

A. E. Dunstan u. T. P. Hilditch, Die Beziehungen der Viskosität zu

anderen physikalischen Eigenschaften. II. Teil. Einfluß der Anlagerung ungesättigter Gruppen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 185—189, 1912.

F. Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 129—146, 1912.

J. Michailenko, Formulierung und Wesen des Gesetzes der chemischen Valenzen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., chem. T., 378—383, 1912

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (13e note). Bull. soc. chim. **11**, 159—163, 1912.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (15e note). Bull. soc. chim. **11**, 201—206, 1912.

Th. St. Patterson and **E. F. Stevenson,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. Part XVII. The relationship between the chemical constitution and the influence of a solvent. Journ. chem. soc. **101**, 241—249, 1912.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. II. Metallische Leitung der Elektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 188—203, 1912.

J. J. Thomson, Application of positive rays to the study of chemical reactions. Proc. Cambr. Soc. **16**, 455, 1912.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

A. de Hemptinne, Étude sur l'action chimique de l'effluve électrique. Bull. de Belg. **1911**, 842—849.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung. Monatsh. f. Chem. **32**, 1019 bis 1034, 1911.

S. C. Lind, Ozonisierung des Sauerstoffs durch α-Strahlen. Wien. Ber. **120**. 1709—1724, 1912.

P. Mesernitsky, Contribution à l'étude de la décomposition de l'acide urique par l'action de l'émanation du radium. C. R. **154**, 770—772, 1912.

R. J. Strutt, A chemically active modification of nitrogen produced by the electric discharge. III. Proc. Roy. Soc. **86**, 262—269, 1912.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

Ch. A. Peters, Die Elektrolyse von Natriumchlorid mit Quecksilberkathode. Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 127—151, 1912.

Ch. A. Peters, Die Reaktionen in einem System von Nickel oder Platin, Quecksilber und Natriumchlorid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 170 bis 171, 1912.

J. Petersen, Elektrolyse af organiske syrers alkalisalte. V. Overs. Vid. Selsk. Forh. Kopenhagen **1912**, 25—47.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

D. Berthelot et **H. Gaudechon**, Décomposition photolytique des poudres sans fumée, de l'acide picrique et du picrate d'ammoniaque par les rayons ultraviolets. C. R. **154**, 514—517, 1912.

W. D. Brancroft, The photographic plate VIII. The latent image. Part IV. Journ. phys. chem. **16**, 89—125, 1912.

A. Einstein, Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes. Ann. d. Phys. **37**, 832—838, 1912.

P. Lasareff, Über das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum. Zweite Mitteilung. Ann. d. Phys. **37**, 812—822, 1912.

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. 371 S. Leipzig, Akad. Verlagsges. 1912.

G. Reboul, Actions photochimiques et phénomènes photoélectriques. C. R. **154**, 424—426, 1912.

F. Schulze, Über Metallzerstäubung durch ultraviolettes Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 246—257, 1912.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. II. Berl. Ber. **1911**, 216—225.

Chr. Winter, En elektrisk lys-akkumulator. Overs. Vid. Selsk. Forh. Kopenhagen **1911**, 519—541.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

L. Kolowrat-Tscherwinsky, Die Grundvorstellungen in der Lehre von der Radioaktivität. Referat. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., Anh., 1—8, 51—67, 1912.

A. S. Russell, The effect of temperature upon radioactive disintegration. Proc. Roy. Soc. **86**, 240—253, 1912.

H. W. Schmidt u. **H. Nick**, Erfahrungen mit schwachen Radiumlösungen. Phys. Zeitschr. **13**, 199—207, 1912.

J. H. Vincent and **A. Bursill**, Note on a negative result connected with radioactivity. Proc. Phys. Soc. London **24**, 71—74, 1912.

J. v. Weszelszky, Die Messung der Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **13**, 240 bis 246, 1912.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

J. Danysz u. **J. Götz**, Über die β-Strahlen der induzierten Radioaktivität mit langsamer Entwicklung. Le Rad. **9**, 6, 1912.

J. Danysz, Über die β-Strahlen der Familie des Radiums. Le Rad. **9**, 1—5, 1912.

L. Wertenstein, Über die Ionisation durch radioaktiven Rückstoß. Le Rad. **9**, 6—19, 1912.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

G. N. Antonoff, Les produits de désintegration de l'uranium. Journ. chim. phys. **10**, 110—128, 1912.

T. Barratt, On the numbers and ranges of the α-particles emitted by the emanation and active deposit of thorium. Proc. Phys. Soc. London **24**, 112—119, 1912.

G. Eckmann, Über Wanderung und Diffusion der *RaA*-Atome. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 157—187, 1912.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α-particles from uranium. Phil. Mag. **23**, 439—445, 1912.

T. Godlewski, The electrolytic transportation of the active deposit of actinium through pure water. Nat. **89**, 86—87, 1912.

G. v. Hevesy, The electrochemistry of radioactive bodies. Phil. Mag. **23**, 628—646, 1912.

O. Hönigschmid, Revision des Atomgewichtes des Radiums und Herstellung von Radiumstandardpräparaten. Wien. Ber. **120**, 1617—1652, 1911.

L. Kolowrat, Electrical conductivity of radium *D*. Le Rad. **8**, 401—404, 1911.

F. de Mare et **Ch. Jacobs,** Alliages et dépôts électrolytiques de radium. Bull. de Belg. **1912**, 53—54.

E. Regener, Über die Zeitkonstante des Poloniums. Le Rad. **8**, 458 bis 461, 1911.

R. Whytlaw-Gray and **W. Ramsay,** The atomic weight of radium. Proc. Roy. Soc. **86**, 270—290, 1912.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

K. Braun, Die Untersuchungen über die durchdringende Strahlung an der Erdoberfläche mittels der Ionisierung in geschlossenen Gefäßen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 204—235, 1912.

E. Henriot, Étude des rayons émis par les métaux alcalins. Ann. chim. phys. **25**, 377—404, 1912.

W. Jakób u. **St. Tolloczko,** Chemische Analyse des Thorianits von Ceylon. Krak. Anz. **1911**, 558—563.

D. Isitani and **J. Yamakawa,** Radioactivity of mineral springs in Taiwan (Formosa). Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **6**, 178—194, 1912.

W. Kolhörster, Beiträge zur Kenntnis der radioaktiven Eigenschaften des Karlsbader Sprudels. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 356—366, 1912.

R. Nasini e **C. Porlezza,** Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. Lincei Rend. **21**, 316—324, 1912.

D. Pacini, La radiazione penetrante alle superficie ed in seno alle acque. Cim. **3**, 93—100, 1912.

W. Ramsay, Report on the mineral waters of bath. Chem. News **105**, 133—135, 1912.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

9. Band. Jahr 1912. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Das Atomgewicht des Radiums.

Von **Robert Whytlaw Gray** und **Sir William Ramsay.**

Mit 3 Figuren.

Die wesentlichen Bedingungen bei der Bestimmung des genauen Äquivalentes eines Elementes sind folgende:

1. Eine reine Verbindung des Elementes und ausreichende Beweise für deren Reinheit;

2. eine vorteilhafte Umwandlung, bei welcher das Gewicht des Elementes oder der Elemente, die mit dem verbunden sind, dessen Äquivalent bestimmt werden soll, so groß wie möglich ist;

3. wenn möglich, keine Überführung und keine Operation, welche die Verwendung solcher Reagenzien erforderlich macht, die in die Lösung eine Materie einführen, welche absorbiert werden könnte;

4. eine Menge, die groß genug ist, um eine Bestimmung ihres Gewichtes mit der verfügbaren Wage bis auf mindestens 1:20000 zu ermöglichen;

5. widerstandsfähige Gefäße, die ihrerseits an die Substanz keine Materie abgeben und dadurch deren Reinigung erschweren können.

Bestimmungen über das Äquivalent des Radiums sind von Frau Curie, von Sir Edward Thorpe und von O. Hönigschmid ausgeführt worden. Die erste Bestimmung von Frau Curie, die im Jahre 1902 ausgeführt worden ist, kann zugeständenermaßen als eine rohe Annäherung angesehen werden. Bei Verwendung von 90 mg Chlorid fand Frau Curie das Atomgewicht zu 225, wobei sie, zweifellos mit Recht, annahm, daß Radium zweiatomig ist[1]). Bei ihrer zweiten Bestimmung, die in den „Comptes Rendus" vom 19. August 1907 im Auszuge und in „Le Radium" ausführlich veröffentlicht worden ist, und von der sich eine vollständige Übersetzung in diesem Jahrbuche (**6**, 38, 1909) findet, bei dieser zweiten Bestimmung wandte Frau Curie dieselbe

1) C. R., Juli 1902, und Ann. de Ch. et de Phys. **30**, 1903.

Methode an, nämlich das aus einer bekannten Gewichtsmenge wasserfreien Radiumchlorids gewonnene Silberchlorid auszufällen und zu wägen.

Bei ihren früheren Untersuchungen gelangte Frau Curie zu dem schließlichen Atomgewicht schrittweise, und zwar indem sie den Zahlenwert von 140 auf 146, dann auf 174, dann auf mehr als 220, und im Jahre 1902 auf 223,3 erhöhte. Schließlich erhielt sie mit 90 mg die Zahlenwerte 225,5, 226,0 und 224,2, deren Mittelwert 225,2 sie als bis auf eine Einheit für richtig erachtete.

Das in ihrer späteren Arbeit beschriebene Kristallisationsverfahren wird hier nur angedeutet. Sie benutzte eine Lösung von Radiumchlorid in Salzsäure. Es wurden 0,55 g gelöst und eingedampft und setzten nadelförmige Kristalle ab. „Die Kristallisation wurde fortgesetzt, bis nahezu alles Salz abgeschieden war; dann ließ ich die Lösung sich abkühlen und goß die Mutterflüssigkeit ab, die sehr wenig Salz (1—2 mg in mehreren Kubikzentimetern Lösung) enthielt. Ich führte eine große Anzahl solcher Operationen aus und brachte immer die abgetrennten Teile zusammen. Das Salz wurde dann in zwei Teile geteilt, einen ersten und einen letzten.“ Die Proben wurden dann auf spektroskopischem Wege auf Barium hin untersucht. Danach setzte Frau Curie zu einer sehr konzentrierten wässerigen Lösung Alkohol zu, bis das Salz *vollständig* abgeschieden wurde[1]. Die Flüssigkeit wurde dann abgegossen und der Mutterflüsssigkeit zugesetzt. Auf diese Weise erzielte Frau Curie eine gewisse Verbesserung; es ist jedoch nicht klar, weshalb eine Verbesserung bewirkt wurde, wenn das Salz *vollständig* ausgefällt worden war.

Das Silberchlorid wurde abfiltriert, getrocknet, geglüht und auf einer Wage gewogen, die bis auf 0,05 mg empfindlich war. Die benutzte Menge betrug etwa 0,40 g. Nach Abzug des Gewichtes der Filterasche wurden die Zahlen 226,62, 226,31 und 226,42 gewonnen, wobei die Werte $Ag = 107{,}93$ und $Cl = 35{,}45$ angenommen worden sind. Setzt man hierfür 107,88 und 35,46 ein, so werden die Zahlen um 0,09 kleiner, also 226,53, 226,22 und 226,33. Das Mittel aus diesen ist **226,36**.

Frau Curie äußert sich ungünstig über die Kristallisation des Bromids; sie behauptet, daß das Bromid, da es viel löslicher ist als das Chlorid, sich weniger leicht kristallisieren läßt, und daß es unbeständig ist und sich sehr rasch verändert. Wir werden sehen, daß diese Bemerkungen nicht

1) Das Wort „vollständig“ ist unsererseits durch Kursivschrift hervorgehoben worden.

angebracht sind. Frau Curie behauptet ferner, daß es unmöglich sei, einen Niederschlag von Radiumsulfat zu verhindern; das haben wir nicht bemerkt, da wir vernünftigerweise Sorge getragen haben, die Gefäße bedeckt zu halten. Frau Curie erhielt weiter Störungen durch die Verunreinigungen in dem destillierten Wasser und in der Salzsäure, die sie anwandte, trotzdem diese eigens bereitet und in Platinflaschen aufbewahrt worden waren. Das Silberchlorid war stets radioaktiv und lumineszierend; Frau Curie behauptet aber, daß es kein durch die Wage nachweisbares Radium enthielt.

In seiner „Bakerian Lecture“ vom Jahre 1907 [1]) hat Sir Edward Thorpe Versuche über das Äquivalent des Radiums beschrieben. Sein Rohmaterial, das die österreichische Regierung der Royal Society in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte, waren „ungefähr 500 kg“, also etwa eine halbe Tonne, Rückstände von Pechblende aus Joachimsthal. Diese Rückstände wurden von der österreichischen Regierung Herrn Armet de Lisle in Paris zum vorläufigen Extrahieren übergeben. Herr Thorpe bemerkt: „Die Rückstände, wie sie Herr Armet de Lisle erhalten hat, besaßen, wie festgestellt wurde, eine Aktivität, die ungefähr zwei und ein halbes Mal so groß war wie die des Uraniums.“ Das entspricht den Erfahrungen der Frau Curie, denn sie schrieb [2]): „La pécheblende que nous avons analysée était environ deux fois et demi plus active que l'uranium.“ („Die Pechblende, die wir analysiert haben, war ungefähr zwei und ein halbes Mal aktiver als Uranium.“) Die gesamte Radioaktivität der 500000 g, die Herr Armet de Lisle empfing, war somit gleich jener von

$$500000 \times 2{,}5 = 1250000 \text{ g Uranium.}$$

Thorpe erhielt aus Paris 413 g gemischter Chloride von Barium und Radium, deren Radioaktivität 560mal so groß war wie die des Uraniums. Mithin hatten die 413 g eine gesamte Radioaktivität gleich jener von

$$413 \times 560 = 232000 \text{ g Uranium.}$$

Nimmt man die Radioaktivität reinen Radiumchlorids als gleich dem 1800000fachen jener der gleichen Gewichtsmenge Uranium an, so ergeben sich folgende Zahlen:

$$\text{in Paris angeliefert: } \frac{1250000}{1800000} = 694 \text{ mg reines Radiumchlorid,}$$

$$\text{in London erhalten: } \frac{232000}{1800000} = 129 \text{ „ „ „}$$

1) Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 298.
2) C. R. **127**, 176.

Das Verfahren, das Thorpe befolgt hat, um Radium und Barium zu trennen, war „wesentlich dasselbe wie das von Frau Curie angewandte“. Es wurden 9400 Umkristallisationen der Chloride ausgeführt, und zwar gegen das Ende hin in Gefäßen aus Quarzglas. Über die Kristallisationsmethoden werden keine Einzelheiten angegeben. Das analytische Verfahren war gleichfalls mit dem von Frau Curie angewandten identisch; es bestand nämlich in der Ausfällung von Silberchlorid aus dem mit Salpetersäure angesäuerten gelösten Radiumchlorid, Stehenlassen, sechsmaligem Waschen mit destilliertem Wasser, Trocknen bei 160° und Wägen auf einer chemischen Wage, die bis auf 0,1 mg empfindlich war. Bei den angewandten Mengen machte ein Fehler von 0,1 mg im Gewichte des Silberchlorids einen Unterschied von nicht weniger als einer halben Einheit am Atomgewichte aus. Außerdem müssen die benutzten Atomgewichtszahlen, nämlich $Cl = 35{,}45$ und $Ag = 107{,}93$ auf 35,46 bzw. 107,88 korrigiert werden. Sonach sind die Ergebnisse der Bestimmungen von Thorpe:

I. 226,7; II. 225,6; III. 227,6.

Die beiden ersten Ergebnisse sind die von Bestimmungen an einer und derselben Probe, die zu diesem Zwecke wiedererlangt wurde; die letzte Bestimmung wurde gemacht, nachdem den ersten 64 mg eine andere Menge von 24 mg beigemischt worden war; dieses Gemisch wurde „wiederholt kristallisiert“, und die Endergebnisse lieferten ein höheres Atomgewicht. Daß das angewandte Verfahren nicht sonderlich vorteilhaft war, zeigt sich an der Unstimmigkeit zwischen den Bestimmungen I und II, die, soweit Wägungen in Frage kommen, um nicht mehr als 0,5 Einheiten voneinander hätten abweichen sollen. Daß das Ende nicht erreicht worden war, geht unseres Erachtens deutlich aus der Bestimmung III hervor, bei der, nach wiederholten Kristallisationen, das Atomgewicht um eine oder um zwei Einheiten höher geworden ist.

Thorpe behauptet auch, daß das Bromid Brom verliert und gegebenenfalls in Wasser unlöslich wird, und daß Radiumchlorid, nachdem es in Berührung mit Glas gestanden hat, eine schwach trübe Lösung gibt, kurzum, daß alle Gefäße von ihm angegriffen werden und dabei anscheinend unlösliche Silikate bilden. „Eine ähnliche Beobachtung hat Frau Curie gemacht.“

Eine neue Reihe von Bestimmungen hat Herr O. Hönigschmid[1]) gemacht. Er benutzte dabei Mengen, die etwas größer waren als 1 g. Die Methode zur Reinigung war gleichfalls die von Frau Curie und

1) Wien. Anz., 19. Okt. 1911; Wien. Ber., Nov. 1911.

von Thorpe angewandte, nämlich wiederholte Kristallisation der Chloride aus Salzsäure und Fällen der wässerigen Lösung des Salzes mit Alkohol. Das Äquivalent änderte sich nach 50 solchen Kristallisationen und 13maligem Ausfällen mit Alkohol nicht, und dieses Material wurde als rein angesehen und bei den Endbestimmungen benutzt. Das Verfahren war gleichfalls dasselbe wie das beschriebene; in zwei Fällen wurde aber das Silberchlorid reduziert und das Gewicht des Silbers bestimmt. Unter der Annahme $Cl = 35{,}46$ und $Ag = 107{,}88$ ergab sich als Mittelwert 225,95; die äußersten Werte von sieben Bestimmungen waren 225,92 und 225,97.

Die Arbeit von Hönigschmid ist ohne Zweifel sehr gut ausgeführt; der einzige Zweifel ist, ob sein Material vollkommen rein war. Guye hat gezeigt, daß es unmöglich ist, Kaliumchlorat von Kaliumchlorid zu trennen, so oft man auch das Chlorat umkristallisieren mag, weil eine feste Lösung vorliegt. Wir werden weiter unten sehen, daß die Zahl, die Hönigschmid erhalten hat, als ein Mindestwert angesehen werden muß.

Während diese Untersuchungen das angenäherte Atomgewicht des Radiums erkennen lassen, kann man nicht sagen, daß die Ergebnisse als endgültige anzunehmen sind, denn sie versagen gegenüber mehreren der zu Anfang dieser Arbeit aufgestellten Bedingungen. Es besteht die Möglichkeit einer Verunreinigung der Lösungen durch die benutzten Reagenzien; bei allen Versuchen war eine Überführung erforderlich; sowohl Frau Curie als auch Sir Edward Thorpe erhielten Störungen durch unlösliche Niederschläge; schließlich betrug die Genauigkeit der Wägung im ersteren Falle nur 1:8000 und im letzteren nur 1:700. Von diesen Nachteilen war die Methode frei, die wir angewandt haben, nämlich die Umwandlung von Radiumchlorid in Radiumbromid durch Erhitzen in einem Bromwasserstoffstrom und umgekehrt; es fand keine Überführung statt, und wir benutzten nur gasförmige Reagenzien.

Durch die Liebenswürdigkeit der Radium Corporation wurden uns 330 mg wasserfreien Radiumbariumbromids zur Verfügung gestellt, das ungefähr 70 v. H. Radiumbromid enthielt. Dieses Material war, nachdem es aus Pechblende ausgezogen worden war, als Sulfat niedergeschlagen worden, wodurch alle Schwermetalle, mit Ausnahme von Blei, Barium und Radium, beseitigt worden waren. Die Sulfate wurden uns als die Bromide übergeben, in die sie umgewandelt worden waren. Wir lösten die erhaltenen Bromide in Wasser und behandelten die Lösung mit Schwefelwasserstoff, der einen geringen schwarzen Niederschlag lieferte; diesen beseitigten wir durch Absetzen und Absaugen

der klaren Flüssigkeit, Zusatz von destilliertem Wasser, abermaliges Absetzen usf., bis der Niederschlag gründlich ausgewaschen war. Dann setzten wir der Lösung Schwefelsäure zu, so daß Barium und Radium ausfielen. Diesen Niederschlag wuschen wir gründlich durch Abgießen; auf diese Weise wurden etwa vorhandene Spuren von Alkalien beseitigt. Alle diese Operationen wurden in Gefäßen aus Quarzglas ausgeführt. Die gewaschenen und getrockneten Sulfate wurden alsdann in einem Gemische von Kohlenstofftetrachloriddampf und gasförmigem Chlorwasserstoff zur Rotglut erhitzt. Auf diese Weise wurden sie in Chloride umgewandelt. In diesem Stadium wurde anscheinend eine Spur von Eisen entfernt, und der Rückstand wurde glänzend weiß. Die gemischten Chloride lösten sich vollständig in Wasser, ein Zeichen für das Fehlen von Kieselsäure, wie auch von Thorium, das sich unter diesen Bedingungen als Chlorid verflüchtigt. Die Pechblende aus Cornwallis enthält jedoch nur ein paar Gramm Thorium auf die Tonne Uranium, und die Höchstmenge Mesothorium und Radiothorium würde daher verschwindend gering sein.

Diese Chloride wurden nunmehr durch mehrstündiges Erhitzen auf Rotglut in einem Bromwasserstoffstrom in Bromide verwandelt und die genaue Menge durch Umwandlung in Chlorid und wieder zurück in Bromid auf folgende Weise bestimmt:

Das Material wurde ohne Verlust in eine leichte Quarzglaskapsel übergeführt, die in Gestalt und Inhalt einem Porzellantiegel Nr. 00 ähnelte und an einer Oertlingschen chemischen Wage 1086,18 mg wog. Eine Verschiebung des Milligrammreiters auf dem Balken um $^1/_{50}$ der Balkenlänge, entsprechend einem Gewicht von $^1/_{50}$ mg, ergab auf der Skala hinter dem Zeiger einen Unterschied von einem Teilstrich. Wir hätten eine größere Genauigkeit erreichen können, verlangten solche aber nicht. Die Gewichte waren silberne Gewichte für chemische Analyse von Oertling.

Es war wiederholt erwiesen worden, daß das Gewicht einer solchen Quarzglaskapsel absolut konstant ist, selbst nachdem sie einige Stunden lang in einem Strom von Chlorwasserstoffgas zur Rotglut erhitzt worden ist, der mit Tetrachlorkohlenstoff vermischt ist. Ein solches Gasgemisch läßt sich leicht mit Hilfe eines Kippschen Apparates bereiten, der Stücke festen Salmiaks und konzentrierte Schwefelsäure enthält. Nachdem das Gas durch eine Säule von Phosphorsäureanhydrid hindurchgegangen war, perlte es durch ein U-Rohr mit Kohlenstofftetrachlorid. Aus diesem gelangte es in einen Quarztiegel von besonderer Form, die am besten durch die sich selbst erklärende Fig. 1 veranschaulicht wird.

Der Deckel ist eingeschliffen und kann zum Einsetzen oder Herausnehmen der Quarzglaskapsel abgenommen werden. Der Quarzglasapparat wurde von dem Silica Syndicate zu Hatton Garden angefertigt.

Durch Erhitzen in diesem Gasgemische werden alle flüchtigen Chloride beseitigt. Ferner werden dadurch die Sulfate der Alkalien und Erdalkalien in Chloride verwandelt. Es stellt bei weitem den einfachsten Weg zur quantitativen Ausführung dieser Umwandlung dar. Durch Umwandlung einer gewogenen Menge des Sulfats in das Chlorid nach diesem Verfahren wurde ein sehr gutes Äquivalent für Barium

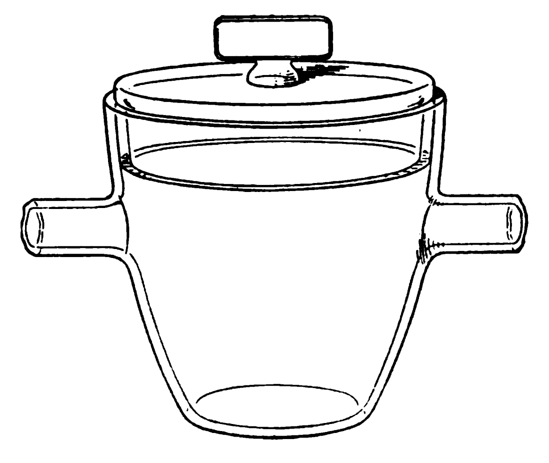


Fig. 1.

gefunden; das gewonnene Chlorid löste sich ohne eine Spur eines Rückstandes. Das Radiumbromid wurde also in Chlorid verwandelt; darauf wurde es wieder in Bromid zurückverwandelt, indem das Gemisch aus Chlorwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff durch Bromwasserstoffgas ersetzt wurde; letzteres wurde in der Weise gewonnen, daß wir Wasserstoff durch Brom hindurchperlen und das Gasgemisch durch eine rotglühende Quarzglasröhre, die mit Asbest beschickt war, und darauf durch eine Säule von Phosphorsäureanhydrid hindurchgehen ließen. Der Bromwasserstoff gelangte darauf in den Quarztiegel und verwandelte das Chlorid in Bromid. Diese Operation erfordert ungefähr drei Stunden.

Wenn der Tiegel sich abkühlt, beginnt das Bromidgemisch mit einem schönen himmelblauen Phosphoreszenzlicht zu leuchten, das mit

der Abkühlung an Intensität zunimmt. Die Chloride zeigen eine dunklere blaue Farbe und werden rasch schwarz. Die Quarzkapsel wurde, während sie noch ziemlich heiß war, mit einer Platinzange herausgenommen und in eine als Exsikkator eingerichtete Wägeflasche mit Stückchen Ätzkali gebracht. Nach einstündigem Stehen wurde sie auf der chemischen Wage gewogen. Es ist viel über die hygroskopische Natur des Bromids und seine leichte Umwandlung in unlösliche Stoffe gesagt worden, und es liegt in diesen Bemerkungen eine gewisse Wahrheit. Tatsächlich ist es aber nicht sehr hygroskopisch. Man kann die Kapsel leicht auf die Wagschale bringen, und Feuchtigkeit wird durch Bedecken der Kapsel mit einem Glimmerblättchen während der Vornahme der Wägung praktisch ausgeschlossen. Es ist zu bedenken, daß das Gewicht der gesamten Feuchtigkeit in der in der Kapsel eingeschlossenen Luft nahezu, wenn nicht ganz, zu vernachlässigen ist, und wenn sie gar während der Ausführung der Wägung von dem wasserfreien Bromid aufgenommen wird, so liegt kein Grund vor, weshalb sie aus dem Wagekasten eindringen sollte. Wir haben in der Tat gefunden, daß das Gewicht unter diesen Umständen länger als eine Stunde konstant bleibt.

Nachdem die vermischten Bromide des Bariums und des Radiums gewogen worden waren, wurden sie durch Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff, der in der bereits beschriebenen Weise hergestellt worden war, in Chloride verwandelt. Diese Verwandlung erfolgt rascher als jene vom Chlorid zum Bromid. Die Kapsel mit ihrem Inhalt wurde darauf gewogen. Es erfolgte eine zweite Umwandlung vom Chlorid zum Bromid und eine erneute Gewichtsbestimmung. Die tatsächlichen Gewichte waren:

Gewicht der Kapsel mit dem Glimmerdeckel . . 1086,18 mg,
„ des Bromidgemisches 1416,82—1086,18 = 330,64 „ ,
„ des Chloridgemisches 1332,14—1086,18 = 245,96 „ ,
„ des Bromidgemisches 1416,82—1086,18 = 330,64 „ .

Ist x das Gewicht des $RdBr_2$ und $(y-x)$ das des $BaBr_2$, und ist $297,32/386,24 = RdCl_2/RdBr_2$ und $208,29/297,21 = BaCl_2/BaBr_2$, so ist, wenn $y = 245,96$ ist:

$$(297,32/386,24)\,x + (330,64 - x)(208,29/297,21) = 245,96,$$

mithin

$$x = 206,53 \text{ mg } RdBr_2$$

und

$$330,64 - 206,53 = 124,11 \text{ mg } BaBr_2.$$

Angenommen, die Chloride hätten 0,1 mg weniger gewogen als 245,96 mg, so würde sich der Unterschied im Gewichte des wasserfreien Bromids auf 205,08 mg statt auf 206,53 mg belaufen haben, also um 1,45 mg weniger. Wir können uns indessen darauf verlassen, daß die Wage ein Fünftel dieses Unterschiedes, also 0,3 mg, angibt. Der Anteil des Radiumbromids an dem Gemische beträgt 62,5 v. H. Dieser Versuch ist nur angeführt worden, um zu zeigen, wie es möglich ist, das Verhältnis der Gewichtsmengen Radiumbromid und Bariumbromid in einem Gemisch zu ermitteln.

Wir lösten das Gemisch in Wasser in einer Quarzkapsel und ließen es über Nacht in einem Gefäß mit Phosphorsäureanhydrid verdunsten. Am Morgen hatte sich obenauf ein Schaum von Karbonat gebildet. Durch Zusatz eines Tropfens Bromwasserstoffsäure, die durch Sättigen von dreifach in Quarzglas destillierten und in einem Probier-

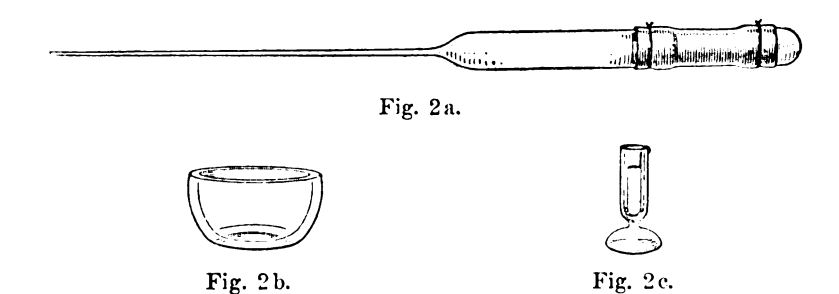


Fig. 2a.

Fig. 2b.

Fig. 2c.

röhrchen aus Quarzglas aufgehobenen Wassers mit Bromwasserstoff erhalten worden war, wurde das Karbonat unter Aufbrausen zu einer klaren Lösung gelöst.

Beim Eindampfen und Kristallisieren wandten wir folgendes Verfahren an: Die Kapsel mit der Lösung wurde in einer Wanne aus Quarzglas mit flachem Boden über ein Wasserbad gebracht; die Verdampfung wurde so lange fortgesetzt, bis sich an der Seite der Kapsel flache Kristalle zu bilden anfingen. Diese wurden mit einem Platindraht in die Flüssigkeit zurückgestoßen und die Verdampfung fortgesetzt, bis sich eine ziemlich große Menge Kristalle abgeschieden hatten. Dann ließen wir die Lösung sich abkühlen und füllten mittels einer kleinen Quarzglaspipette von der in Fig. 2 dargestellten Form und Größe die Mutterflüssigkeit in eine in der Figur gleichfalls dargestellte Quarzkapsel ab.

Die Kristalle wurden in ungefähr sechs Tropfen Wasser wieder

gelöst. Dieses Wasser war, wie alles benutzte Wasser, aus einem Quarzgefäß destilliert worden, und der Dampf war durch ein kurzes, mit Quarzglaswolle vollgestopftes Quarzrohr geleitet und zur Rotglut erhitzt worden. Hierdurch wurde verhindert, daß Tropfen undestillierten Wassers mit hinübergeführt würden. Das Wasser wurde in einer kleinen ganz aus Quarzglas, ohne Kork oder Gummi, hergestellten Waschflasche aufbewahrt, aus der leicht ein Tropfen ohne Verspritzen entnommen werden konnte. Alle diese Operationen wurden in einer photographischen Glasschüssel vorgenommen, die mit einer Glasplatte bedeckt war, wenn es nicht gerade erforderlich war, sie frei zu machen. Auf diese Weise war Staub praktisch ausgeschlossen.

Die Kapsel mit ihren sechs Tropfen Wasser wurde in der Quarzwanne über dem Wasserbade erhitzt, bis die Kristalle sich gelöst hatten. Dann wurden zwei Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt und die Verdampfung, wie zuvor, fortgesetzt. Die zweite Mutterflüssigkeit wurde in eine Kapsel **2** getan. Genau dieselben Operationen lieferten die Mutterflüssigkeiten **3** und **4**.

Auf dieser Stufe wurde den zurückbleibenden Kristallen in der Kapsel eine Probe entnommen, die wir mit „**5**" bezeichnen wollen. Sie wurde in einen kleinen Eimer aus Quarzglas gebracht, der etwa 30 mg wog und in einem Halter aus Quarzglas (Fig. 2 *C*) saß. Die Probe wurde dann in dem Quarztiegel (Fig. 1) eine Stunde lang in einem Bromwasserstoffstrom zur Rotglut erhitzt. Darauf wurde sie in eine kleine Wägeflasche als Exsikkator gebracht und eine Stunde lang über Ätzkali aufbewahrt. Dann wurde der Eimer an die Wage gehängt und das Bromid nach erfolgter Wägung in der beschriebenen Weise in Chlorid verwandelt, und zwar durch mehrstündiges Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes; dann wurde es in dem Exsikkator abgekühlt und gewogen. Nunmehr wurde es wieder in Bromid zurückverwandelt und zwar durch Erhitzen in einem Bromwasserstoffstrom, bis das Gewicht konstant wurde. Die erste Wägung als Bromid wurde verworfen.

Die Gewichte sind:

Gewicht der Chloride	0,42188 mg,
Gewicht der Bromide	0,55082 „ ,
Unterschied	0,12894 „ ,

Das Atomgewicht, wie es sich aus der Gleichung

$$0{,}12894\,x = (159{,}84 \cdot 0{,}42188) - (70{,}92 \cdot 0{,}55082)$$

ergibt, wo 159,84 und 70,92 Br_2 bzw. Cl_2 darstellen, ist 220. Der Prozentgehalt an Radiumbromid in dem Bromidgemische ist somit,

unter der Annahme, daß das Atomgewicht des Radiums 226,4 ist, von 62,5 auf 94,4 gestiegen.

Es ist ratsam, hier eine kurze Beschreibung der Wage einzuschalten, die zwar im wesentlichen der bereits von uns beschriebenen [1]) ähnlich, aber doch in Anpassung an die neuen Anforderungen ein wenig abgeändert worden ist. Bei den Versuchen am Niton wurde die Messung einer sehr kleinen Gewichtsdifferenz (ungefähr $^1/_{1000}$ mg) mit einer Genauigkeit von der Größenordnung 2 v. H. verlangt. Bei der vorliegenden Untersuchung war jedoch diese äußerste Empfindlichkeit nicht

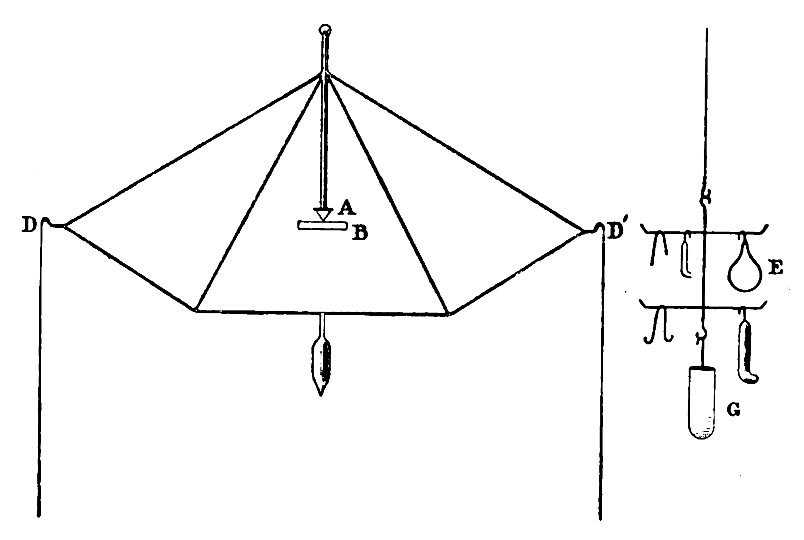


Fig. 3.

notwendig, obschon eine viel größere prozentische Genauigkeit wesentlich war. Dementsprechend wurde das Instrument abgeändert, so daß es eine viel größere Last tragen konnte, und der Balken erhielt eine sehr starre Gestalt. Die Wage ist in Fig. 3 schematisch dargestellt.

A ist eine zusammengesetzte Mittelschneide, bestehend aus zwei kleinen Quarzglasprismen, die auf einer Platte *B* aus poliertem Quarz ruhen. Die Arme trugen bei *D*, *D′* zwei Quarzfäden, die so angeschmolzen waren, daß die Befestigungspunkte möglichst nahezu in derselben Ebene lagen wie die Schneide *A*. Die Fäden endeten in

1) Proc. Roy. Soc. (A) 84, 538; dieses Jahrbuch 8, 9, 1911; siehe auch Steele and Grant, Proc. Roy. Soc. (A) 82, 580.

Haken, welche einen kleinen Rahmen aus Quarzglas trugen, an den das zu wägende Gefäß, die Gewichte und die Gegengewichtskugel angehängt wurden. Das luftdichte Gehäuse und die Verbindungen waren in jeder Hinsicht den von **Steele** und **Grant** beschriebenen ähnlich und bedürfen keiner besonderen Erwähnung. Frühere Versuche mit der empfindlicheren Wage zeigten, wie wichtig es ist, bei niedrigem Drucke zu wägen, um Luftströme zu vermeiden, die durch Temperaturänderungen beim plötzlichen Füllen oder Entleeren des Wagekastens entstehen. Diese Einschränkung des Druckbereiches setzte dem Gewicht eine Grenze, das man bequem mittels der Gegengewichtskugel angreifen lassen kann, und machte für Wägungen von großer Genauigkeit die Anwendung eines Gewichtssatzes zur Notwendigkeit. Die Wage wurde deshalb so gebaut, daß ihre konstante Belastung sich aus folgenden Teilen zusammensetzte: (*a*) der Gegengewichtskugel, (*b*) der Schale oder dem Eimer, (*c*) den Gewichten. Letztere bestehen aus Quarzstäben oder offenen Quarzröhren in Hakenform und machen zusammen ein Gewicht von ungefähr 24 mg aus. Diese Teile [(*a*), (*b*) und (*c*) zusammen] wurden durch ein einziges Gegengewicht aus Quarz aufgewogen, das an dem anderen Arme des Balkens hing. Die Kugel hatte einen Inhalt von 158,04 mm^3 und verdrängte bei 15^0 und 760 mm Druck 0,1937 mg Luft; mithin ist eine Druckänderung von 1 mm bei dieser Temperatur einer Gewichtsänderung von 0,000255 mg gleichwertig.

Die Gewichte gingen von 20 mg bis hinab auf 0,1 mg und wurden auf einer empfindlichen chemischen Wage annähernd bis auf $^1/_{100}$ mg genau justiert. Diese Arbeit ist wegen der Flüchtigkeit des Quarzes auf seinem Schmelzpunkte ziemlich leicht. Die Stücke wurden in verschiedenen Formen hergestellt, so daß sie leicht voneinander unterschieden werden konnten. Die kleineren Gewichte wurden aus dünnen Quarzglaskapillaren hergestellt, die an einem Ende offen waren. Die genaue Vergleichung der Gewichte untereinander wurde an der Mikrowage selbst ausgeführt, und zwar mit Hilfe der Gegengewichtskugel *E*. Eines der 0,1-mg-Stücke wurde zuerst mit der Kugel gewogen. Hierzu war eine Druckänderung um etwa 400 mm nötig, und es wurde Sorge getragen, Fehler infolge von Temperaturschwankungen und daraus entstehenden Luftströmungen auszuschalten. Nachdem der wahre Wert des 0,1 mg-Gewichtes bekannt war, waren die beiden anderen 0,1-mg-Gewichte, und durch schrittweisen Ersatz alle Stücke des Gewichtssatzes, leicht zu eichen. Die Werte der Quarzgewichte wurden somit als Funktion der durch die Kugel verdrängten Luft bestimmt, und

diese war mit hoher Genauigkeit, vermutlich bis auf $^1/_{2000}$ genau, bekannt. Für unsere Zwecke war aber natürlich ein Fehler in der Vergleichseinheit unwesentlich.

Aus dem Gesagten wird es klar sein, daß, da die Wage für eine konstante Last gebaut war, die Wägung stets durch Substitution erfolgte, und daß die Gewichte und das zu wägende Objekt sowie die Kugel sich stets auf derselben Seite des Wagebalkens befanden. Das kleine Objekt wurde in den Eimer *G* gelegt, und dann wurden so lange Gewichte entfernt, bis das Gleichgewicht nahezu wieder hergestellt war. Die genaue Abgleichung wurde durch Schließen des Kastens und Änderung des Druckes bis zur Rückkehr des Lichtzeigers auf der Skala auf den Nullpunkt bewerkstelligt. Die Gewichte dienten somit zur groben und die Gegengewichtskugel zur feinen Einstellung.

Trotzdem nur die Kenntnis der relativen Werte unserer Gewichte von Bedeutung war, sollte vielleicht darauf hingewiesen werden, daß das aus der Luftverdrängung durch die Kugel berechnete Normalgewicht praktisch dasselbe ist, ob die Kugel luftleer ist, oder Luft enthält. Einer in einem Vakuum ausgeglichenen Kugel hält ihr Eigengewicht an Quarz am anderen Ende des Wagebalkens das Gleichgewicht. In Luft erleiden der Quarz der Kugel und der Quarz ihres Gegengewichtes den gleichen Auftrieb, und das Gewicht, das den Balken dreht, ist das Gewicht der Luft, die an Volumen dem inneren Volumen der Kugel gleich ist. Wenn die Kugel Luft enthält und in einem Vakuum ausgeglichen ist, so hält der Quarz am anderen Ende des Balkens dem Quarz der Kugel sowie auch der in ihr enthaltenen Luft das Gleichgewicht. Dieses Mehr an Quarz ist indessen so klein an Volumen, daß das von ihm verdrängte Gewicht Luft zu vernachlässigen ist, und mithin ist der Auftrieb der Kugel kaum kleiner, als er sein würde, wenn die Kugel luftleer wäre.

Ehe wir die Wage benutzten, verwandten wir viel Zeit darauf, sie zu prüfen. Der Nullpunkt erwies sich als vollkommen konstant. Ohne die Gegengewichtskugel war bei großen Druckänderungen im Wagekasten keine Nullpunktsänderung wahrnehmbar. Die Empfindlichkeit war so groß, daß einer Abweichung vom Nullpunkte um 1 Skalenteil 0,000014 mg entsprach. Die Gewichte wurden dreimal geeicht, und die nachstehende Tabelle zeigt ihre Werte und die Art, in der wir sie in unser Journal eintrugen.

Zur Berechnung der Luftverdrängung durch die Kugel benutzten wir die von Steele und Grant angegebene Formel:

Gewicht	Wertbezeichnung mg	Wahrer Wert mg	Gewicht	Wertbezeichnung mg	Wahrer Wert mg
	2	2,01955		0,2	0,20535
	1	1,01645		0,2	0,19034
	1	1,00776		0,1	0,13576
	0,5	0,50082		0,1	0,10737
	0,5	0,49243		0,1	0,11004

Gewicht der durch die Kugel verdrängten Luft

$$= V\sigma_0 T_0/P_0 \cdot (P_1/T_1 - P_2/T_2);$$

in dieser Formel ist V das Volumen der Kugel, σ_0 die Dichte der Luft bei Normaltemperatur T_0, und Normaldruck, P_0, P_1 und T_1 sind der Druck und die Temperatur der Luft, wenn der Balken unbelastet ist, P_2 und T_2 die entsprechenden Werte, wenn der Balken belastet ist. Der Ausdruck $V\sigma_0 T_0/P_0$ ist eine Konstante der Kugel und hatte bei unseren Versuchen den Wert 0,07340.

Vergleicht man die Gewichte solcher Substanzen, deren Dichte von jener des Quarzes verschieden ist, so muß man eine Korrektion für die Änderung des Auftriebes der Substanz bei Änderung von Temperatur und Druck anbringen. Wenn die Substanz dichter ist als Quarz, was bei unseren Versuchen der Fall war, so hat die Änderung der Luftverdrängung bei Änderung von Druck und Temperatur das entgegengesetzte Vorzeichen wie an der Gegengewichtskugel. Kennt man die Dichte der gewogenen Substanz, so kann man die Korrektion leicht berechnen. Stellt x die scheinbare Gewichtsänderung per Milligramm per Atmosphäre dar, welche die Substanz erfährt, wenn die Luft im Wagekasten auf 0° C ist, so ist x gleich der Differenz zwischen der Änderung des Auftriebes von 1 mg Quarz und jener der Substanz per Atmosphäre bei 0°. Ist Δ_Q die Dichte des Quarzes und Δ_S die Dichte der Substanz, ferner σ_0 die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm, so ist

$$(1/\Delta_Q - 1/\Delta_S)\,\sigma_0 = x,$$

und hieraus kann man x berechnen. Ist die Dichte der Substanz un-

bekannt, so kann man den Wert von x experimentell bestimmen, und, da Δ_Q und σ_0 bekannt sind, Δ_S berechnen. Um x zu bestimmen, entfernt man die Gegengewichtskugel von der Wage und ersetzt sie durch ein Gegengewicht. Nachdem man eine bekannte Gewichtsmenge der Substanz auf die Schale gelegt hat, bringt man den Balken durch Zusetzen von Gewichten und kleinen Stücken Quarzfaden genau ins Gleichgewicht. Dann bestimmt man die Nullpunktsverschiebung bei einer bekannten Druckänderung und mißt die Temperatur. Darauf nimmt man die Substanz fort, bringt die Gegengewichtskugel an ihren Platz zurück, setzt Gewichte hinzu, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, und mißt die Druckänderung, die erforderlich ist, um dieselbe Nullpunktsverschiebung über denselben Teil der Skala zu verursachen. Um die Größe der Vakuumkorrektion für irgendeine Substanz von unbekannter Dichte zu bestimmen, braucht man daher nur x per Milligramm per Atmosphäre bei der mittleren Temperatur der Wägungen zu bestimmen, und da x in den meisten Fällen klein ist, so hat ein geringer Fehler in seinem Werte keinen großen Einfluß auf die Ergebnisse.

Um zu zeigen, wie x gemessen wurde, und wie man nach diesem Verfahren zu einem angenäherten Werte für die Dichte einer Substanz gelangen kann, teilen wir hier die Ergebnisse zweier Versuche mit, von denen der eine mit sehr reinem wasserfreien Radiumchlorid, der andere mit dem wasserfreien Bromid angestellt wurde:

Radiumchlorid. — 1,818 mg wasserfreies Salz wurden in den Eimer gebracht und brachten, wie sich ergab, bei einer Druckänderung um 760 mm bei 16,85° eine Nullpunktsverschiebung von 39,4 Skalenteilen hervor. Der durchschnittliche Wert eines Skalenteiles ergab sich in diesem Teile der Skala zu 0,00001414 mg; mithin betrug die Änderung des Auftriebs per Atmosphäre $39,4 \cdot 0,00001414 = 0,000557$ mg bei 16,85° und $0,000557 \cdot 289,85/273 = 0,000591$ mg bei 0°. Die Dichte des Quarzglases, aus dem der Wagebalken hergestellt war, erwies sich als 2,197; die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm beträgt 0,001293. Mithin ergibt sich:

$$(1,818/2,197 - 1,818/\Delta_S) \cdot 0,001293 = 0,000591 \text{ mg}$$

und

$$\Delta_S = 4,91.$$

Die Vakuumkorrektion per Atmosphäre per Milligramm Radiumchlorid beträgt mithin bei 16,85°:

$$0,000557/1,818 = 0,000306 \text{ mg}.$$

Auf Grund ähnlicher Messungen wurde die Dichte wasserfreien

Radiumbromids zu 5,78 gefunden, und die Vakuumkorrektion per Milligramm per Atmosphäre ist bei 18^0 gleich 0,000342 mg. Diese Werte für die Dichten muß man natürlich nur als Näherungswerte auffassen.

Wir kehren nunmehr zu den Fraktionierungen zurück. Die fünf Fraktionen wurden jetzt in folgender Weise behandelt: Der Inhalt von **2** wurde bis zum Kristallisationspunkte eingedampft und die Flüssigkeit mit der Glaspipette nach **1** übergeführt und zu der dort bereits vorhandenen Flüssigkeit hinzugetan. In ähnlicher Weise wurde der Inhalt von **3** eingedampft und kristallisiert; seine Flüssigkeit wurde nach **2** gebracht. Der Inhalt von **4** wurde ähnlich behandelt und die Flüssigkeit nach **3** gebracht. Dann wurden die Kristalle in **4** in Wasser gelöst und die Lösung nach **5** übergeführt. Darauf wurde **4** dreimal gewaschen, jedesmal mit einem Tropfen Wasser, und diese Waschwasser wurden ebenfalls nach **5** übergeführt. Kapsel **4** war nunmehr leer und wurde an die Stelle von **1** gesetzt; **1** wurde **2**, **2** wurde **3**, und **3** wurde **4**. Die Flüssigkeit in **2** wurde bis zum Kristallisationspunkte eingedampft und abgekühlt. Dann wurde die Flüssigkeit in die leere Kapsel **1** gebracht. Derselbe Prozeß wurde mit **3**, **4** und **5** wiederholt, deren Flüssigkeiten nach **2**, **3** und **4** übergeführt wurden. Diese Operationen bildeten eine „Runde".

Nach zwei solchen „Runden" wurde eine Probe zur Bestimmung des Äquivalentes entnommen:

Gewicht der Chloride	1,5830 mg,
Gewicht der Bromide	2,0537 „
Atomgewicht	228,2 „ .

Wir argwöhnten auf dieser Stufe, daß irgendeine Reaktion mit dem Phosphorsäureanhydrid erfolgt sein müsse, durch das der Bromwasserstoff vor seinem Eintritt in den Quarztiegel hindurchging, und daß sich dadurch eine flüchtige Phosphorverbindung gebildet haben könnte. Wir bemerkten nämlich, daß an dem Deckel des Quarztiegels weißliche Flecken waren. Beim Ablösen dieses Niederschlages vom Deckel mittels Salpetersäure bildete sich mit Ammoniummolybdat ein deutlicher gelber Niederschlag. Deshalb wurde der Apparat zur Bromwasserstoffbereitung in der Weise abgeändert, daß der Wasserstoff mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, ehe er durch die Bromflasche hindurchperlte, und daß das Gasgemisch, nachdem es über rotglühenden Asbest gestrichen war, in den Quarztiegel mit dem Radiumbromid eintrat. Auf diese Weise wurde jede Gefahr einer Verunreinigung des Bromids durch Phosphor vermieden. Eine Verunreinigung mit einem Phosphat

würde dahin wirken, das Äquivalent des Radiums zu erhöhen, und könnte daher die erhaltene hohe Zahl erklären.

Die Umkristallisierung wurde fortgesetzt, bis acht „Runden" beendet waren, und dann wurde eine Probe (Nr. 1) entnommen. Dann wurde der Inhalt der Kapsel 5 in Wasser gelöst, dem ein Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt worden war, und auf den Kristallisationspunkt eingedampft; es wurde dafür gesorgt, daß nur ein paar Tropfen Mutterflüssigkeit bei den Kristallen verblieben. Dieser Prozeß wurde wiederholt und eine Probe dieser Kristalle (Nr. 2) entnommen. Wiederum wurden die Kristalle, wie zuvor, aufs neue gelöst und eine neue Menge erhalten; das wurde wiederholt, und eine Probe dieser Kristallisation (Nr. 3) wurde aufbewahrt. Ein dreimal wiederholter ähnlicher Prozeß lieferte die Probe Nr. 4 und eine weitere Kristallisation die Probe Nr. 5; eine weitere Kristallisation ergab dann die Probe Nr. 6 und noch eine weitere die Probe Nr. 7.

Die Proben Nr. 1 und Nr. 2 wurden zurückgestellt. Die Proben Nr. 3 und Nr. 4 ergaben die folgenden Zahlenwerte:

	Gewicht des Bromids in mg	Gewicht des Chlorids in mg	Gewichtsverlust in mg	Atomgewicht
Probe Nr. 3	1,50117	1,15474	0,34640	225,48
„ „ 4	0,36910	0,28400	0,08510	225,90
„ „ 5	wurde leider verschüttet, so daß uns keine Daten zu Gebote stehen			
„ „ 6	2,85262	2,19586	0,65676	226,40

Diese Probe wurde in eine Quarzkapsel gebracht, und die Wägeröhre wurde ausgewaschen und neu gewogen, um zu sehen, daß sich ihr Gewicht nicht verändert hatte.

	Gewicht des Bromids in mg	Gewicht des Chlorids in mg	Gewichtsverlust in mg	Atomgewicht
Probe Nr. 6, neu bestimmt	2,76084	2,12492	0,63592	226,25
	Nach einer zweiten Überführung waren die Werte:			
„	2,61099	2,00988	0,60110	226,35
	und nach einer dritten:			
„	2,43281	1,87275	0,56006	226,35

Dann wurde die Probe wieder zurückgebracht, und zwar mit geringem Verlust, weil einige Bromidstückchen unmöglich aus der Kapsel zu entfernen waren. Das Verhältnis wurde abermals bestimmt wie vorstehend.

Wir glaubten, daß möglicherweise diese Probe durch Staub verunreinigt worden wäre, der beim Glühen einen kieseligen Rückstand lassen würde. Jedes unveränderliche Material würde das Atomgewicht erhöht haben. Die Gegenwart irgendeiner anderen Verunreinigung, die in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht flüchtig wäre, sondern durch deren Einwirkung in Chlorid oder Bromid verwandelt werden würde, mit Ausnahme von Thorium und Uranium, würde das Atomgewicht erniedrigt haben. Wir lösten die Probe in zwei Tropfen reinsten „Quarzwassers" und ließen etwa mögliche Verunreinigungen sich in einer Quarzröhre absetzen. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß kein Satz zu sehen war. Wir entfernten die klare Flüssigkeit mit einer Quarzpipette, brachten sie in das Wägerohr und sättigten sie mit Bromwasserstoffgas. Radiumbromid schlug sich in Kristallen nieder, und die Mutterflüssigkeit wurde mit einer Quarzpipette entfernt. Dann wurden die Kristalle getrocknet und in Bromwasserstoff erhitzt, bis das Gewicht konstant wurde. Darauf wurden sie in Chlorid verwandelt und abermals gewogen.

	Gewicht des Bromids in mg	Gewicht des Chlorids in mg	Gewichtsverlust in mg	Atomgewicht
Probe Nr. 7	2,36062	1,81711	0,54351	226,45

Nunmehr vereinigten wir, zur Kontrolle der früheren Werte, die Proben Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3. Es wird erinnerlich sein, daß wir die Probe Nr. 1 zurückbehalten hatten.

	Gewicht des Bromids in mg	Gewicht des Chlorids in mg	Gewichtsverlust in mg	Atomgewicht
Proben Nr. 1, 2, 3	2,91458	2,24144	0,67302	225,20

Die Probe wurde dann aus dem Chlorid in das Bromid verwandelt

Gewicht des Chlorids in mg	Gewicht des Bromids in mg	Gewichtsverlust in mg	Atomgewicht
2,24113	2,91415	0,67302	225,17

Da wir den Wert für die Proben Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3 zusammen kannten, sowie den Wert für Nr. 3, so berechneten wir den Wert für Nr. 1 und Nr. 2 zusammen. Der Sachverhalt läßt sich nunmehr folgendermaßen darstellen:

Proben		
Nr. 1 u. 2	ergaben als Atomgewicht durch Rechnung	224,56
Nr. 1, 2 u. 3	„ „ „ „ „	225,19
Nr. 3	ergab „ „ „ „	225,48
Nr. 4	„ „ „ „ „	225,90
Nr. 6	„ als Atomgewicht als Mittel aus 4 Bestimmungen	226,34
Nr. 7	„ als Atomgewicht durch Rechnung .	226,45

Die Fraktionierung und Beseitigung von 0,07 mg Bromid zwischen Nr. 6 und Nr. 7 hat den Wert nicht wesentlich verändert. Es erscheint somit berechtigt, als endgültiges Atomgewicht das Mittel aus den Proben Nr. 6 und Nr. 7 anzunehmen. Das Atomgewicht wird dann **226,36**.

Diese Zahl bestätigt die Ergebnisse von Frau Curie, weicht hingegen von dem Ergebnis von Hönigschmid ab. Das besondere Interesse, das diesen Atomgewichtsbestimmungen innewohnt, besteht, wie der eine von uns in seiner Presidential Address to the British Association dargelegt hat, darin, daß sie zum ersten Male eine Grundlage dafür bietet, der schwierigen Frage nach den Ahnen und Nachkommen der Elemente näherzutreten.

Nehmen wir zunächst einmal an, daß das Radium der Urenkel des Uraniums sei; zweitens, daß der einzige Begleiter des Zerfalles dieser Elemente Helium sei; drittens, daß jedes Atom Uranium im Laufe seiner Verwandlung in Uranium X zwei α-Teilchen, d. h. zwei Atome Helium, abgibt; und endlich, daß das Atomgewicht des Heliums 3,994 (Watson) sei. Dann folgt, daß die Atomgewichtsdifferenz zwischen Uranium und Radium $3{,}994 \times 3 = 11{,}98$ sein müßte. Diese Bedingung enthält auch die Annahme, daß keine beträchtliche Anzahl, oder vielmehr Gewichtsmenge von β-Teilchen entweicht. Nehmen wir das Atomgewicht des Uraniums zu 238,5 an, und subtrahieren wir hiervon 11,98, so ergibt sich für das Atomgewicht des Radiums die Zahl 226,52. Nehmen wir anderseits an, daß Richards und Merigold[1]) die einzigen vertrauenswürdigen Reihen von Bestimmungen des

1) Proc. Am. Acad. **37**, 365, 1902.

Atomgewichtes für Uranium ausgeführt haben, so ist das Mittel aus ihren beiden Reihen 238,41. Die Arbeit von Zimmermann[1]), die ein Atomgewicht von 239,62 liefert, können wir unbeachtet lassen; ebenso die von Aloy, die von F. W. Clarke ungünstig kritisiert worden ist. Subtrahieren wir nun 11,98 von 238,41, so erscheint als berechnetes Atomgewicht des Radiums der Wert 226,43, der mit unserer Zahl 226,36 gut übereinstimmt.

Man nimmt an, daß die Radiumreihe unter Entbindung von fünf α-Teilchen im Blei endet, und das Atomgewicht des Bleies wird in der offiziellen Tabelle der Atomgewichte mit 207,1 angegeben. Wir sollten jedoch für das Atomgewicht des Bleies 226,4 — 19,92 = 206,48 erwarten. Der allgemeine Mittelwert von Clarke ist 206,97, und wenn wir die Bestimmungen nehmen, die Baxter und Wilson im Laboratorium von Richards ausgeführt haben[2]), so ist die Zahl 207,08. Der Unterschied beträgt nicht weniger als 0,6 Einheiten. Dieser Unterschied ist auf Grund der obigen Annahmen nicht zu erklären. Wir müssen daher eine der nachstehenden Schlußfolgerungen ziehen:

a) daß Blei nicht das Endprodukt des Zerfalles des Radiums ist: es gibt aber kein bekanntes Element mit dem Atomgewicht 206,5, und im periodischen System ist für ein solches kein Platz;
b) daß die Atomgewichte des Radiums und des Uraniums ungefähr 0,5 Einheiten zu niedrig sind; das ist nicht unmöglich, da ja der von uns gefundene Wert nur ein Mindestwert ist;
c) daß während der Umwandlung vom Radium zum Blei eine Anzahl β-Strahlen ausgesandt wird, die ausreichend ist, um den oben erwähnten Unterschied von 0,6 Einheiten zu erklären;
d) daß Helium nicht das einzige gasförmige Produkt des Zerfalles ist; eine solche Möglichkeit würde, wenn sie zutreffen sollte. die Berechnung nutzlos machen.

Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse würden Neubestimmungen der Atomgewichte des Uraniums und des Bleis, besonders des ersteren, dringend notwendig erscheinen. Soweit aber heute unser Wissen reicht, dürfen wir glauben, daß wir das Atomgewicht des Bleis vermutlich ziemlich genau kennen und annehmen können, daß es nicht

---

1) Ann. d. Chem. 1886, 232, 299.
2) Proc. Am. Acad. **43**, 365, 1907.

weit von 207 entfernt ist. Addieren wir hierzu 20, so erhalten wir 227, eine Zahl, welche beträchtlich größer ist als die von uns für Radium gefundene. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß unser Wert als ein Mindestwert anzusehen ist, weil alle zu vermutenden Verunreinigungen das Atomgewicht verringern würden.

Anhang.

Wir erachten es für ratsam, einige Einzelheiten hinzuzufügen, welche die bei derartigen Arbeiten mit der Mikrowage zu treffenden Vorsichtsmaßregeln angehen, sowie auch einige Einzelheiten zur Veranschaulichung des Verfahrens wiederzugeben.

Die Umwandlung des Chlorids in das Bromid und umgekehrt, das zur Atomgewichtsbestimmung diente, ist in einem früheren Teile dieser Arbeit in den Umrissen beschrieben worden. Der Vorgang selbst erfordert keine besondere Erwähnung; im Laufe der Untersuchungen hat es sich jedoch herausgestellt, daß gewisse Vorsichtsmaßregeln wichtig waren, wenn man es mit Milligrammen und Bruchteilen von Milligrammen zu tun hatte, Vorsichtsmaßregeln, die beim Arbeiten mit größeren Materialmengen durchaus unnötig waren.

Beim Wägen des Bromids in dem kleinen Quarzeimer mußten wir die größte Sorgfalt anwenden, um Feuchtigkeit auszuschließen, obwohl bei großen Mengen in einem Quarztiegel keine besonderen Vorsichtsmaßregeln erforderlich waren. Bei der Überführung des Eimers mit dem Radiumbromid aus dem Heiztiegel in den Exsikkator wurden wiederum veränderliche Feuchtigkeitsmengen absorbiert, und die Gewichte einer und derselben Probe nach wiederholten Erwärmungen wichen oft beträchtlich voneinander ab. Es stellte sich als wesentlich heraus, den hygroskopischen Bromwasserstoff vor der Überführung durch irgendein inertes Gas zu ersetzen. Wir versuchten es zunächst mit Wasserstoff. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß das Salz, wenn es in diesem Gase erhitzt wurde, allmählich an Gewicht verlor, obschon wir keine Veränderung in seinem Aussehen beobachteten. Die Anwendung reinen Stickstoffs erwies sich für diesen Zweck als ganz zufriedenstellend; selbst wenn die Radiumsalze in ihm länger als eine Stunde auf helle Rotglut erhitzt wurden, konnte keine merkliche Gewichtsabnahme nachgewiesen werden. Das Verfahren, das wir schließlich sowohl für das Chlorid als auch für das Bromid annahmen, bestand darin, den Halogenwasserstoff aus dem Heiztiegel durch reinen Stickstoff zu ersetzen, das Salz etwa fünf Minuten lang in diesem

Gase zu erhitzen und den Eimer mit seinem Inhalt in den Exsikkator zu bringen, solange er noch heiß war. Nachdem er sich abgekühlt hatte, wurde die Überführung auf die Wage möglichst schnell bewerkstelligt und unmittelbar darauf der Wagekasten ausgepumpt. Wegen der Anwesenheit von Bariumoxyd im Wagekasten wirkte dieser als Vakuum-Exsikkator, und während der Wägungen war jede Feuchtigkeit vollkommen ausgeschlossen.

Obwohl es sich ergeben hatte, daß das Gewicht eines mit Radiumsalz beschickten Quarztiegels innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen einer chemischen Wage vollkommen konstant blieb, nachdem er längere Zeit hindurch bei heller Rotglut Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ausgesetzt gewesen war, stellten wir doch sorgfältige Versuche an, um zu sehen, ob überhaupt irgendwelche Veränderung auftrat, wenn wir den Eimer nach derselben Behandlung auf der Mikrowage wogen. Anfangs schien es, als ob der Eimer ein wenig an Gewicht zunahm, doch fanden wir, daß die Zunahme nur eine scheinbare war und aller Wahrscheinlichkeit davon herrührte, daß sich kleine Staubteilchen auf dem Wagebalken absetzten, trotzdem die in den Wagekasten eintretende Luft sorgfältig filtriert wurde. Es zeigte sich, daß der Nullpunkt der Wage zwar in der Regel vollkommen konstant war, sich jedoch leicht veränderte, nachdem der Kasten schneller als gewöhnlich gefüllt oder entleert worden war. Die Gegengewichtskugel und die an demselben Wagearm wie der Eimer aufgehängten Gewichte hatten eine viel größere Oberfläche als ihr Gegengewicht aus Quarz, und das Ansetzen von Staubteilchen hatte daher die Wirkung, das scheinbare Gewicht aller gewogenen Objekte zu vergrößern. Bei sorgfältigem Entleeren und Füllen des Wagekastens war dieser Effekt so klein, daß er vernachlässigt werden konnte, wir konstruierten aber zum Schutze gegen die Möglichkeit eines Fehlers eine Tara aus Quarzglas von nahezu demselben Gewichte wie der Eimer und verzeichneten stets vor der Ausführung unserer Wägung Druck und Temperatur, wenn die Tara ausbalanciert wurde. Auf diese Weise konnten wir jegliche Nullpunktsänderung der Wage nachweisen und berücksichtigen. Spätere Versuche erwiesen die fast vollkommene Konstanz des Gewichtes des Quarzeimers während der Operationen eines Versuches.

Die mögliche Einführung von Verunreinigungen in das Salz während seiner Umwandlung in Chlorid oder Bromid wurde sorgfältig in Betracht gezogen, aber wegen der gasförmigen Natur der die Umwandlung bewirkenden Substanzen waren die möglichen Quellen einer Ver-

unreinigung sehr beschränkt. Der Chlorwasserstoff wurde aus reiner Kontaktschwefelsäure und festem Ammoniumchlorid entwickelt und nach seinem Durchgange durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre in den Reaktionstiegel eingeleitet. Der Stickstoff wurde in üblicher Weise durch Überleiten eines Gemisches von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer hergestellt und in einem großen Glasbehälter über schwacher Säure aufbewahrt. Vor dem Gebrauche wurde er zur Beseitigung der letzten Spuren von Sauerstoff nochmals über rotglühendes Kupfer geleitet. Er wurde durch Überleiten über konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und endlich durch eine mit Ätznatronstücken gefüllte Röhre geleitet. Der Bromwasserstoff wurde in der Weise, wie zu Anfang dieser Arbeit beschrieben, hergestellt, und zwar aus Wasserstoff, der durch Elektrolyse von Ätzbarium entwickelt worden war, und sehr reinem Bromid. Kaliumchlorid diente zum Trocknen des Wasserstoffes vor seinem Durchgange durch das Brom, und der Bromwasserstoff wurde durch Übergang über wasserfreies Kalziumbromid von allen Spuren von Feuchtigkeit befreit. Der beste Beweis dafür, daß das Radiumsalz keinerlei Verunreinigungen aus den gasförmigen Reagenzien aufgenommen hat, besteht jedoch darin, daß sich die Möglichkeit ergab, das Salz nach der Umwandlung des Bromids in das Chlorid wieder in das Bromid zurück zu verwandeln und fast genau das ursprüngliche Gewicht wieder zu erhalten.

Bei der Ausführung einer Bestimmung wogen wir das Salz stets nach mehreren aufeinanderfolgenden Behandlungen, bis sein Gewicht sich nicht mehr merklich änderte. Wir gingen vom kristallisierten Bromid aus, erhitzten das Salz in der geschilderten Weise in Bromwasserstoff auf Rotglut, brachten es auf die Wage und bestimmten sein Gewicht angenähert. Dann erhitzten wir es wieder eine halbe Stunde lang und führten darauf eine genaue Wägung aus. Dieses Verfahren wiederholten wir, bis das Gewicht konstant wurde. Die Umwandlung in Chlorid war für gewöhnlich nach zweistündigem Erhitzen vollendet, und alsdann wurde die Wägung, wie oben, vorgenommen. Die Rückverwandlung in Bromid erforderte etwa vier- bis fünfstündiges Erhitzen. Die Wägungen selbst waren recht langwierig, denn es erwies sich als unerläßlich, die Wage eine Stunde lang sich selbst zu überlassen, damit sich ein vollkommenes Temperaturgleichgewicht herstellte, ehe die ersten Ablesungen gemacht wurden.

Wir lassen hier eine ausführliche Berechnung der Wägungsergebnisse an der Probe Nr. 6 folgen.

	Nullpunkts-ablesung	Druck, auf 0° korrig., in mm	Temperatur in °C	Durch die Kugel verdrängte Gewichtsmenge Luft
Quarztara auf der Wage	259	435,4	19,0	235,4 · 0,0734/292,0 = 0,10945
Eimer auf der Wage	258	424,0	18,5	424,0 · 0,0734/291,8 = 0,10666
Eimer und Bromid (endgültige Wägung)	257	106.5	18,3	108,6 · 0,0734/291,3 = 0,02737
Eimer und Chlorid (endgültige Wägung)	261	378,8	18,6	378,3 · 0,0734/291,6 = 0,09536
Quarztara	257	435,8	19,0	435,8 · 0,0734/292,0 = 0,10955

Gewicht des Bromids:

Zur Ausgleichung des Bromids benutzte Gewichte	2,51198 mg
Durch die Kugel hinzugefügtes Gewicht . . .	— 0,07929 „
Nullpunktskorrektion	+ 0,00001 „
Korrektion auf den leeren Raum = 0,000342 mg per Atmosphäre per Milligramm = 108/760 · 2,43 · 0,000342	+ 0,00011 „
	2,43281 mg

Gewicht des Chlorids.

(Da sich die Tara im Gewicht nicht merklich verändert hat, haben wir für den leeren Eimer dasselbe Gewicht genommen.)

Zur Ausgleichung des Chlorids entfernte Gewichte	1,88379 mg
Durch die Gleichgewichtskugel hinzugefügtes Gewicht, 0,10666—0,09536	— 0,01130 „
Nullpunktskorrektion = 3 · 0,000014 = ...	— 0,00004 „
Korrektion auf den leeren Raum = 379/760 · 1,87 · 0,000306 = ...	+ 0,00031 „
Wahres Gewicht des Chlorids	1,87276 mg

Mithin:

Gewichtsänderung bei der Umwandlung =

$$2,43281 - 1,87276 = 0,56005 \text{ mg}.$$

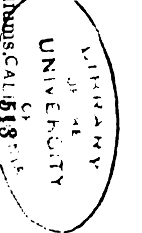
Das Atomgewicht wird durch die Gleichung

$$x + 0,56006 = 1,87276 \cdot 159,84 - 2,43281 \times 70,92$$

gegeben, wo $159,84 = Br_2$ und $70,92 = Cl_2$ ist. Hieraus ergibt sich:

$$x = 226,35.$$

Die Einzelheiten der übrigen Versuche gibt nachstehende Tabelle wieder.



		Entfernte Gewichte in mg	Durch Druckänderung hinzugefügte Gewichte in mg	Nullpunktskorrektion in mg	Korrektion auf den leeren Raum in mg	Wahres Gewicht in mg	Gewichtsdifferenz $Rd\,Br_2$ — $Rd\,Cl_2$ in mg	Atomgewicht
Proben Nr. 1, 2 u. 3	Bromid . .	2,93802	— 0,02401	+ 0,00014	+ 0,00043	2,91458	0,67314	225,2
	Chlorid . .	2,24686	— 0,00589	+ 0,00011	+ 0,00036	2,24144		
„ Nr. 1, 2 u. 3	Bromid . .	2,93802	— 0,02401	+ 0,00001	+ 0,00043	2,91415	0,67302	225,19
	Chlorid . .	2,24686	— 0,00617	+ 0,00008	+ 0,00035	2,24113		
Probe Nr. 3 . . .	Bromid . .	1,47944	+ 0,02201	0	+ 0,00028	1,50117	0,34640	225,48
	Chlorid . .	1,13833	+ 0,01638	— 0,00021	+ 0,00018	1,15474		
„ Nr. 4 . . .	Bromid . .	0,44846	— 0,07936	0	0	0,36910	0,08510	225,9
	Chlorid . .	0,34109	— 0,05738	+ 0,00028	+ 0,00001	0,28400		
„ Nr. 6 . . .	Bromid . .	2,92863	— 0,07616	+ 0,00003	+ 0,00012	2,85262	0,65676	226,4
	Chlorid . .	2,22246	— 0,02685	0	+ 0,00025	2,19586		
„ Nr. 6 . . .	Bromid . .	2,83065	— 0,06985	— 0,00015	+ 0,00019	2,76034	0,63592	226,25
	Chlorid . .	2,12692	— 0,00249	+ 0,00014	+ 0,00035	2,12492		
„ Nr. 6 . . .	Bromid . .	2,61935	— 0,00868	— 0,00014	+ 0,00046	2,61099	0,60110	226,35
	Chlorid . .	2,01955	— 0,01003	+ 0,00003	+ 0,00033	2,00988		
„ Nr. 6 . . .	Bromid . .	2,51198	— 0,07929	+ 0,00001	+ 0,00011	2,43281	0,56006	226,35
	Chlorid . .	1,88379	— 0,01130	— 0,00004	+ 0,00031	1,87275		
„ Nr. 7 . . .	Bromid . .	2,37622	— 0,01579	— 0,00019	+ 0,00038	2,36062	0,54351	226,45
	Chlorid . .	1,88379	— 0,06676	— 0,00004	+ 0,00012	1,81711		

Schließlich hätten beim Radium die Ergebnisse mit irgendeinem konstanten Fehler behaftet sein können; das Atomgewicht des Bariums wurde genau in derselben Weise bestimmt wie jenes des Radiums. Garantiert reines Bariumchlorid von Merck, das nur eine Spur von Alkalien enthielt, wurde viermal aus reinem destillierten Wasser umkristallisiert. Das Salz wurde dann mittels Chlorwasserstoffgases ausgefällt, nochmals aus reinem Wasser in einem Quarzglasgefäß kristallisiert, und eine Probe zur Analyse entnommen. Die erhaltenen Ergebnisse lauteten:

	Zugesetzte Gewichte in mg	Verdrängte Luftmenge in mg	Nullpunktskorrektion in mg	Korrektion auf dem leeren Raum in mg	Wahres Gewicht in mg	Atomgewicht
Bariumbromid	3,52843	— 0,02299	— 0,00032	+ 0,00045	3,50557	
Bariumchlorid	2,51198	— 0,05535	— 0,00011	+ 0,00016	2,45668	137,37
Bariumbromid	3,52843	— 0,02309	— 0,00004	+ 0,00045	3,50583	137,32

Die internationale Atomgewichtstabelle für 1911 gibt für Barium das Atomgewicht 137,37 an, und diese Werte kommen ihm nahe genug, um zu beweisen, daß der Methode keinerlei konstanter Fehler anhaftet.

(Nach Korrekturbogen von Proc. Roy. Soc. aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 21. März 1912.)

Über Analogien im Verhalten bewegter Elektronen und Atome gegenüber ruhenden Atomen.

Von **Carl Ramsauer**[1]).

Mit 10 Figuren.

Die Arbeiten über das Verhalten der α-Strahlen bei Durchdringung von Gasen hatten ihr Vorbild in dem bereits früher untersuchten Verhalten der Kathodenstrahlen gegen Gase gehabt, haben aber bisher mehr die Unterschiede der beiden Strahlenarten als ihre Verwandtschaft hervorgehoben. In folgendem will ich zu zeigen versuchen, daß tatsächlich eine bisher übersehene erhebliche Übereinstimmung in dem Verhalten eines bewegten Elektrons und eines bewegten Atoms gegenüber dem getroffenen ruhenden Atom besteht, welche zum Teil z. B. bei der Erzeugung von Sekundärstrahlen so weit geht, daß man beide Vorgänge geradezu ihrem inneren Wesen nach als identisch ansehen kann.

1. Die Zurückführung der Trägererzeugung durch α-Strahlen auf die Trägererzeugung durch Kathodenstrahlen.

Herr H. Geiger untersucht in zwei grundlegenden Arbeiten[2]) den Zusammenhang zwischen der durchlaufenen Strecke der α-Strahlen und der erzeugten Sekundärstrahlung sowie den Zusammenhang zwischen der durchlaufenen Strecke und der jeweiligen Geschwindigkeit. Außerdem ermittelt er noch, um die Beziehungen zwischen diesen drei Bestimmungsstücken fehlerfrei darstellen zu können, die Abnahme der Zahl der α-Partikel im letzten Stück ihrer Reichweite. Seine Resultate sind im wesentlichen in den umstehenden, den Originalarbeiten entnommenen Kurven enthalten, welche sich alle auf die α-Strahlen des *RaC* für Luft von Atmosphärendruck beziehen; die Koordinatenbezeichnungen sind zur Vereinfachung der folgenden Ausführungen z. T. etwas geändert.

Auf Grund dieser Versuche in Verbindung mit einem theoretischen Ansatz gelangt Herr Geiger zu der Aufstellung einer Beziehung zwischen der Trägerbildung pro Längeneinheit J, der Reichweite R

1) Aus dem Radiologischen Institut zu Heidelberg.

2) H. Geiger, The Ionization produced by an α-Particle. Part I u. II. Proceedings of the Royal Society A. 82, 486, 1909; 83, 505, 1910.

und der durchlaufenen Strecke x, welche durch nachstehende Formel wiedergegeben wird (a' bedeutet eine Konstante)

$$J = \frac{a'}{R - x}.$$

Danach nimmt also die Trägererzeugung der α-Strahlen ständig zu,

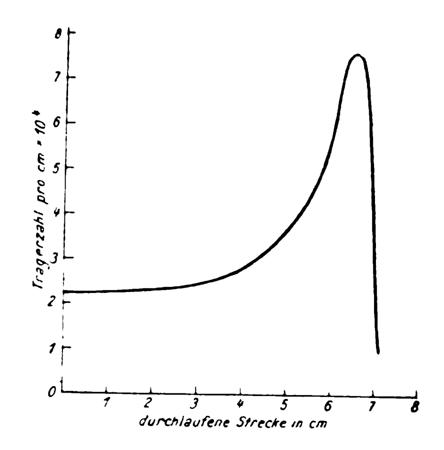


Fig. 1.

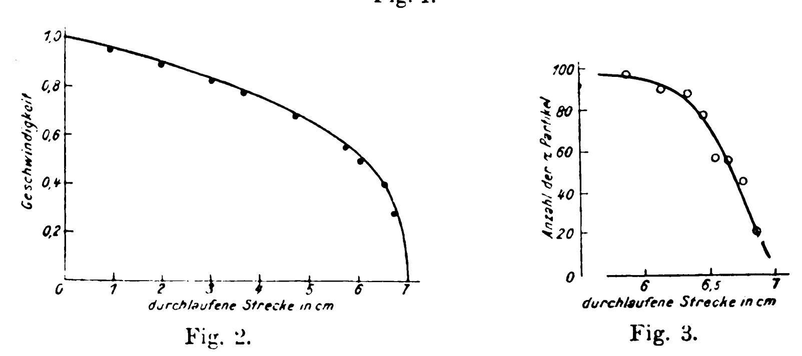


Fig. 2. Fig. 3.

je weiter sie gelangen, je geringer also ihre Geschwindigkeit wird, und erreicht schließlich den Wert ∞.

Die theoretische Kurve in der Form, wie man sie als Resultat von Messungen erwarten würde, unter Einsetzung einer mittleren Reichweite von 6,7 cm ist neben der punktierten experimentellen Kurve in Fig. 4 eingetragen, welche ebenfalls der Originalarbeit entnommen ist. Die Abweichung von der experimentellen Kurve beruht nach Herrn Geiger auf dem Verschiedenwerden der Geschwindigkeiten und auf

der Zahlverminderung der α-Partikel innerhalb des letzten Stückes der Reichweite. Tatsächlich läßt sich die beobachtete Kurve auch auffassen als eine Summe von Einzelkurven der ausgezeichneten Form, von denen jede einem α-Partikel von etwas verschiedener Reichweite bei einem gesamten Variationsbereich von 6,4 bis 7,06 cm angehört.

Die Übereinstimmung von Theorie und Versuch führt rückwärts zum Beweis der Grundannahme, aus der die Theorie entwickelt wurde, nämlich:

$$J = b\,\frac{d(v^2)}{dx},$$

wo b eine Konstante und v die Geschwindigkeit bedeutet.

Es wäre also bewiesen, daß die Sekundärstrahlung ein rein energetischer Vorgang ist, der proportional mit der vernichteten Energie

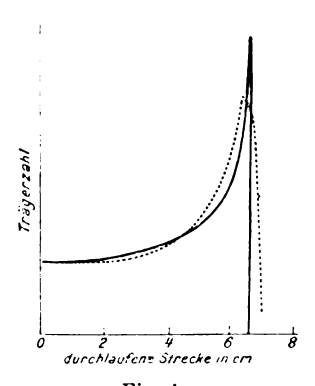


Fig. 4.

erfolgt; es wäre also auch das Problem der Absorption prinzipiell aufgeklärt. Damit erlangt aber die Frage über die Beweiskraft obiger Schlußfolgerungen eine ganz erhebliche Wichtigkeit.

Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ist innerhalb der Versuchsfehler vorhanden, ist aber keineswegs so eklatant, daß damit die ganze Frage als endgültig gelöst betrachtet werden könnte. Tatsächlich beschränkt sich Herr Geiger auch auf obigen mehr qualitativen Nachweis, ohne auf Grund des gefundenen Zusammenhangs zwischen durchlaufener Strecke und schließlicher Abnahme in der Zahl der α-Partikel die Übereinstimmung quantitativ im einzelnen durchzurechnen.

Ich möchte nun im folgenden versuchen, den Nachweis zu führen, daß das gefundene Maximum (vgl. Fig. 1) der Wirkung an einer be-

stimmten Stelle, d. h. für einen bestimmten Betrag der Geschwindigkeit, nicht scheinbar, sondern reell ist, und daß ein tieferer Zusammenhang besteht zwischen der Trägererzeugung durch α- und Kathodenstrahlen.

Da die Geschwindigkeit der α-Partikel während ihres Laufes stetig abnimmt, ihre Zahl aber die gleiche bleibt (beides mit Ausnahme des allerletzten Stückes der Reichweite), so kann man Fig. 1 und 2 auch benutzen zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen Geschwindigkeit und Trägererzeugung; der Charakter dieser Kurve würde im wesentlichen der gleiche sein wie in Fig. 1, nur daß das Maximum mehr in die Breite gezogen wird. Diese Kurve stellt den gleichen Zusammenhang dar, wie die Kurve Herrn Kossels[1]) oder die auch die schnellen β-Strahlen mit umfassende Kurve Herrn Blochs[2]), in welche die Trägererzeugung durch Kathoden-(bzw. β-)Strahlen als Funktion ihrer Geschwindigkeit eingetragen ist. Der allgemeine Verlauf dieser Kurve war bereits weit früher durch Herrn Lenard[3]) festgestellt worden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die α-Kurve nach fallenden Geschwindigkeiten von der Maximalgeschwindigkeit des RaC bis 0 verläuft, während die Kossel-Blochsche Kurve nach steigenden Geschwindigkeiten von 0 an geordnet ist.

Eine einfache Überrechnung zeigt nun, daß nicht nur der äußere Charakter der Kurven der gleiche ist, sondern daß ihre Maxima quantitativ genau an der gleichen Stelle liegen. Der Versuch erscheint daher aussichtsreich, die Geigersche Kurve Nr. 1 rückwärts aus der Kossel-Blochschen abzuleiten, d. h. bei der Deutung der α-Kurve die Annahme zugrunde zu legen, daß die Trägererzeugung durch α-Strahlen und durch Kathodenstrahlen auf der gleichen Grundursache beruht. Hierbei muß natürlich der Unterschied in der Trägererzeugungskurve eines α-Strahlenbündels, wie Herr Geiger sie experimentell ermittelt hat, und der Kurve eines einzelnen α-Partikels entsprechend berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der nachstehenden, etwas umständlichen Durchrechnung.

Fig. 5 stellt die Kossel-Blochsche Kurve in der gleichen Form

---

1) W. Kossel, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen in der Nähe des Optimums der Primärgeschwindigkeit. Dissertation Heidelberg 1911. Vgl. auch Ann. d. Phys **37**, 393, 1912.

2) S. Bloch, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei großer Primärgeschwindigkeit. Dissertation Heidelberg 1912. Vgl. auch Ann. d. Phys. **38**, 559, 1912.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 488, 1903; **15**, 485, 499, 501, 1904.

dar, wie die Geigersche, d. h. die Anfangsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen gleich der des *α-RaC* ist an den Koordinatenanfang gelegt und die Abszissen sind nach abnehmender Geschwindigkeit geordnet. Nach unserer Annahme müßte sie mit der analogen *α*-Kurve identisch sein und würde auch denselben Zusammenhang für ein

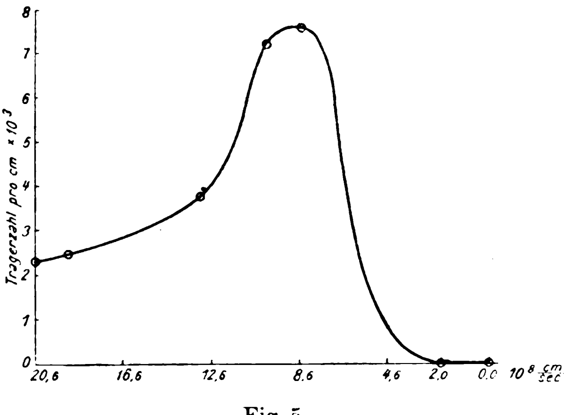


Fig. 5.

α-Strahlenbündel darstellen, wenn die *α*-Partikel in ihrer Zahl bis zum Ende der Reichweite konstant und in ihrer Geschwindigkeit einheitlich blieben. Wie Fig. 3 zeigt, ist dies aber nicht der Fall.

Aus Fig. 3 läßt sich nun unter Anwendung der Rutherfordschen Formel [1])

$$v = 0{,}717 \sqrt{R + 1{,}25} \cdot 10^9 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$$

folgende Übersicht über den letzten Zentimeter der Reichweite des *α-RaC* gewinnen, wenn die Gesamtzahl der *α*-Partikel im Bündel gleich 100 gesetzt wird.

Nr.	Gebiet zwischen den Reichweiten	Anzahl der *α*-Partikel im Gebiet	Mittlere Anfangsgeschwindigkeit
1	7,00—6,75	41	$20{,}5 \cdot 10^8 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$
2	6,75—6,50	33	20,1
3	6,50—6,25	17	19,8
4	6,25—6,00	9	19,3

1) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **13**, 110, 1907.

Die berechnete Anfangsgeschwindigkeit darf hierbei nicht insofern als reell betrachtet werden, als wenn die betreffenden Teilchen ursprünglich diese verschiedene Geschwindigkeit gehabt hätten und aus diesem Grunde bis zu verschiedenen Reichweiten gelangt wären; dem widerspricht nämlich die von Herrn Geiger nachgewiesene Homogenität aller Anfangsgeschwindigkeiten. Gleichwohl kann man annehmen, daß die Teilchen, welche nur bis zu einem bestimmten Punkte gelangen, sich in dem letzten Teil ihrer Bahn geradeso verhalten, als wenn sie von vornherein die dieser Reichweite entsprechende Anfangsgeschwindigkeit gehabt hätten. Infolge der geringen Variation der Trägererzeugung

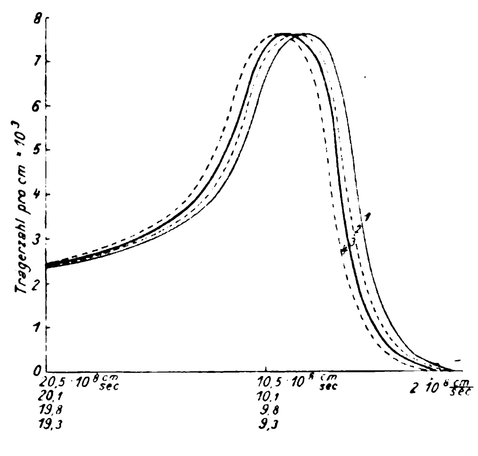


Fig. 6.

mit der Geschwindigkeit im ersten Teile der Bahn darf dann diese Annahme ohne merklichen Fehler für die ganze Kurve durchgeführt werden. Herr Geiger macht übrigens bei seiner Darstellung stillschweigend die gleiche Voraussetzung.

In Fig. 6 ist für jede dieser mittleren Geschwindigkeiten eine Kurve gezeichnet, derart, daß in jedem Falle die angenommene Anfangsgeschwindigkeit auf den Koordinatenanfang fällt; die Einzelkurven sind mit den laufenden Nummern der Tabelle gekennzeichnet. Aus diesen Teilkurven läßt sich dann die zugehörige resultierende Kurve berechnen, wenn man die Ordinaten jedesmal mit den Prozentzahlen der Anzahl in Rechnung setzt. So ergibt sich die Kurve Fig. 7. (Als Abszisse ist eine mittlere Geschwindigkeit eingetragen.)

Aus dieser Kurve läßt sich endlich leicht die gesuchte Kurve, die den Zusammenhang zwischen der durchlaufenen Strecke (in Beziehung auf α-Strahlen) und der pro cm erzeugten Trägerzahl darstellt (entsprechend

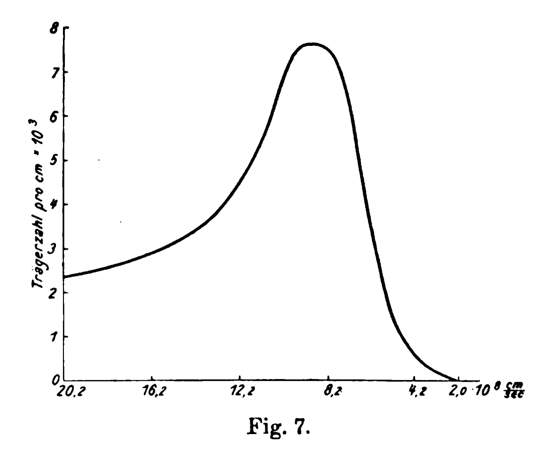


Fig. 7.

Fig. 1) konstruieren, wenn man die zu jeder Geschwindigkeit gehörige Strecke aus Fig. 2 bzw. aus der für die Kurve Fig. 2 von Herrn Geiger aufgestellten Formel

$$v^3 = 0{,}143\,(7 - x)$$

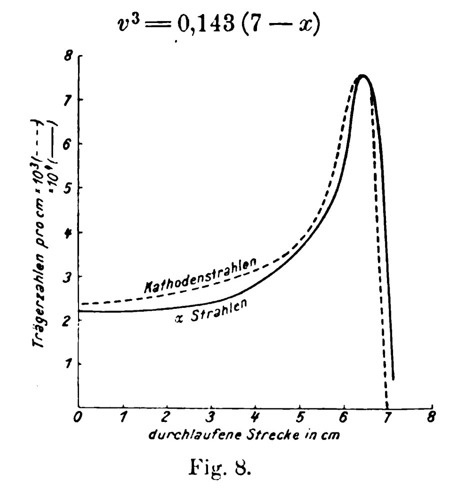


Fig. 8.

entnimmt; die absoluten Geschwindigkeiten der Fig. 7 müssen dabei als Bruchteile der größten Anfangsgeschwindigkeit dargestellt werden.

So gelangen wir zu der punktierten Kurve in der folgenden Fig. 8. Als Abszissen sind die durchlaufenen Strecken für α-Strahlen gleicher

Geschwindigkeit, als Ordinaten die Trägererzeugung pro 1 cm Weg für Kathodenstrahlen derjenigen Geschwindigkeit aufgetragen, welche gleich der Geschwindigkeit der α-Strahlen von der betreffenden Wegstrecke ist. 1 cm der Ordinate entspricht hierbei je 1000 gebildeten Trägern.

In die gleiche Figur ist ausgezogen die von Herrn Geiger experimentell gefundene α-Kurve eingetragen. Die Bezeichnungen für diese letztere haben die gleiche Bedeutung wie für die punktierte Kurve, nur entspricht 1 cm der Ordinate jetzt 10000 Trägern statt 1000.

Wir sehen, daß die für unsere Grundannahme unter Heranziehung des gesamten Geigerschen Versuchsmaterials berechnete Kurve auffallend gut mit der experimentell gefundenen übereinstimmt. Die Lage des Maximums ist in beiden Fällen quantitativ die gleiche und der Gesamtcharakter beider Kurven ist völlig identisch. Das Ordinatenverhältnis ist hierbei derart, daß ein α-Partikel pro 1 cm fast genau 10 mal soviel Träger erzeugt wie ein einzelnes Elektron. Die Abweichungen auf beiden Seiten des Maximums liegen hierbei durchaus innerhalb der Versuchsfehler und würden durch eine geringe Horizontalverschiebung der α-Kurve vollständig beseitigt werden. Eine solche wäre aber möglicherweise erlaubt, da die Messungen am Ende der Reichweite sehr unsicher werden und insofern sogar zu einem direkten Widerspruch führen, als die Geschwindigkeits- und Zahlbestimmung bei 7,0 cm schon die Werte 0 ergibt, während die Trägererzeugung erheblich über 7 cm hinaus verfolgt worden ist.

2. Die zur Atomdurchdringung notwendige Minimalgeschwindigkeit bei Elektron und Atom.

Sieht man die beiden Kurven Fig. 8 als identisch an, so gelangt man aus den Werten der Kathodenstrahlkurve zu derjenigen Geschwindigkeitsgrenze, welche der α-Strahl nicht unterschreiten darf, ohne seine trägerbildende Wirkung zu verlieren. Diese Grenze beträgt nach Herrn Lenard 11 Volt, bezogen auf Kathodenstrahlen, entsprechend einer Lineargeschwindigkeit von rund $2 \cdot 10^8$ cm/sec. Unsere Forderung wäre also die, daß der α-Strahl unterhalb $2 \cdot 10^8$ cm/sec keine Träger mehr erzeugt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Angabe Herrn Geigers, nach welcher unterhalb $4 \cdot 10^8$ cm/sec eine Trägerbildung nicht mehr beobachtbar ist. Daß die Wirkung nicht bis $2 \cdot 10^8$ bemerkbar blieb, könnte seinen Grund sehr wohl in der allzu rapiden Zahlabnahme und Geschwindigkeitsverminderung der α-Partikel in den letzten 0,5 cm ihrer Reichweite haben.

Dagegen würde die erhebliche trägerbildende Wirkung der Kanalstrahlen mit unserer Annahme im Widerspruch stehen, da nur die schnelleren Kanalstrahlen obigen Grenzwert überschreiten, während die Geschwindigkeit bei vielen Untersuchungen unter diesem Grenzwert bleibt, ohne daß deswegen die Kanalstrahlen ihre trägerbildende Wirkung eingebüßt hätten.

Dieser Widerspruch läßt sich jedoch beseitigen, wenn wir den Mechanismus der Trägerbildung bei den Kathodenstrahlen, den α-Strahlen und den Kanalstrahlen näher ins Auge fassen. Der Kathodenstrahl wirkt bei Durchquerung des Atoms, indem die von ihm ausgehende Kraftlinie die dynamischen Gleichgewichtsverhältnisse im Atomverbande stört[1]). Das gleiche gilt vom α-Strahl. Auch das $\overset{++}{H_e}$-Atom von großer Geschwindigkeit durchquert das relativ ruhende Atom des durchsetzten Gases. Dies folgt aus der Nichttrübung eines α-Strahlbündels sowie aus neuen direkten Versuchen Herrn G. Eckmanns[2]), nach welchen die eine dünne Aluminiumfolie durchsetzenden α-Partikelchen keine Löcher hinterlassen, durch welche z. B. Wasserstoff hindurchdiffundieren könnte. Die Identität der beiden Vorgänge — Trägerbildung durch Kathodenstrahlen und durch α-Strahlen — wie sie durch obige Untersuchung sehr nahe gelegt wird, beruht offenbar auf der Gleichartigkeit der Durchquerungswirkung.

Der Kanalstrahl wirkt jedoch durchaus anders[3]). Seine umladende und trägerbildende Wirkung tritt nur bei streifenden Stößen oder bei solchen Bahnen auf, bei denen das Kanalstrahlpartikelchen die äußeren, eventuell über den gaskinetischen Querschnitt sich hinaus erstreckenden Felder des ruhenden Atoms passiert, welche sich hier ebenso wie bei der Kathodenstrahlabsorption[4]) am H_2-Molekül als besonders ausgedehnt erweisen. Der zentrale Stoß führt nicht mehr zur Durchquerung, sondern zur vollständigen Hemmung, d. h. zur Absorption des betreffenden Kanalstrahlteilchens oder doch bei nicht vollständiger Zentralität zu einer so starken Ablenkung, daß das Teilchen sofort aus dem Bündel abgesondert wird. Die α-Strahlen beginnen diese charakteristische Erscheinung (Zahlverminderung durch zentralen Stoß

1) Diese Vorstellung ist zuerst von Herrn Lenard klar ausgesprochen worden, vgl. Ann. d. Phys. 8, 192, 1902.

2) G. Eckmann, Über den Mechanismus der Aktivierung in *Ra*-Emanation; Anhang. Dissertation. Heidelberg 1912.

3) J. Koenigsberger und J. Kutschewsky, Über den Durchgang der Kanalstrahlen durch Gase. Ann. d. Phys. 37, 161, 1912.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 714, 1903.

und starke Trübung) nach Geiger im letzten Zehntel ihrer Bahn ebenfalls in rasch wachsendem Maße zu zeigen. Es findet also ein allmählicher Übergang statt zwischen der trägererzeugenden Wirkung der α-Strahlen, die durch die Durchdringung des Atominnern charakterisiert wird, und der trägererzeugenden Wirkung der Kanalstrahlen, welche auf der gegenseitigen Beeinflussung der äußeren Felder der Atome, der sogenannten „Nähewirkung", beruht. Das Übergangsbereich beginnt dabei ganz allmählich etwa von $10 . 10^8$ cm/sec an abwärts und hat jedenfalls in der Nähe von $2{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec [1]) noch nicht sein volles Ende erreicht, da hier die Herren Koenigsberger und Kutschewsky noch eine Durchdringung von Aluminiumfolie eben nachweisen konnten; beobachtet wurde jedoch nur ein positiver und ein neutraler Wasserstofffleck, woraus die Verfasser schließen, daß es bei der Durchdringung wesentlich auf die Geschwindigkeit ankommt. Langsamere Kanalstrahlen (die untere Geschwindigkeitsgrenze in der zitierten Arbeit beträgt etwa $1{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec) schienen nicht mehr durchdringungsfähig zu sein.

Nach allem scheint die an Kathodenstrahlen zuerst festgestellte Grenze auch für das bewegte Atom insofern eine Grenze darzustellen, als nur oberhalb der Geschwindigkeit von $2 \cdot 10^8$ cm/sec die Durchdringung des getroffenen Atoms möglich erscheint, während sie bei etwa $5 \cdot 10^8$ cm/sec zur überwiegenden Regel wird. Sieht man nun die Identität in der trägererzeugenden Wirkung des Kathodenstrahls und des α-Strahls in der Durchdringung des getroffenen Atoms, so müßte die Identität der Kurven (Fig. 8) in dem Übergangsbereich von 10 bis $2 \cdot 10^8$ cm/sec anfangs ganz allmählich und zum Schluß immer schneller verschwinden und an der alten 11-Volt-Grenze (bzw. auf Kathodenstrahlen) müßte jede Verwandtschaft der Vorgänge aufhören. Diese Trennung der beiden Kurven scheint aber nach Fig. 8 noch innerhalb der Versuchsfehler zu liegen, welche ja für den absteigenden Ast der α-Kurve erheblich sind; möglicherweise ist aber das Höherbleiben der α-Kurve reell und eine Andeutung der geforderten Differenz.

Ein Kathodenstrahl unterhalb 11 Volt ist eben nicht mehr imstande, in das Innere des Atoms einzudringen, wie auch daraus hervorgeht, daß hier der absorbierende Querschnitt schon den gaskinetischen Querschnitt erreicht bzw. überschreitet [2]), und vermag deswegen, wie

1) Das ist die mittlere Geschwindigkeit, welche in der oben zitierten Arbeit benutzt wird; für den Durchdringungsversuch am Aluminium (S. 230) wird kein spezieller Wert angegeben.

2) P. Lenard, l. c. (Ann. d. Phys. 12, 1903).

wir annehmen, auch nicht mehr ein Quant aus dem getroffenen Atom herauszubefördern. Ein ganzes Atom von gleicher Geschwindigkeit jedoch wird, auch dann, wenn es nicht mehr zur Durchdringung fähig ist, doch vermöge seiner höheren lebendigen Kraft tiefer in die Felder des getroffenen Atoms eindringen und außerdem eventuell durch Summierung der Einzelwirkungen seiner Elektronen wirken können. Selbst geringere Geschwindigkeiten, wie sie Flammentemperaturen von ca. 2000^0 absolut entsprechen, genügen noch zur Trägererzeugung, wenn auch bei weitem nicht mehr jeder Zusammenstoß zur Loslösung eines Quants führt und wenn auch bereits der spezielle Charakter der Atome eine wesentliche Rolle zu spielen beginnt, insofern als Metallatome mit weiter ausgreifenden Feldern wirksamer sind als die Bestandteile der Flammengase.

3. Das Zustandekommen des Optimums der Geschwindigkeit für Elektronen und Atome.

Es fragt sich nun: Wie kommt dieses bemerkenswerte Optimum der Geschwindigkeit bei der Sekundärstrahlung zustande, welches bei Kathodenstrahlen völlig sichergestellt ist und nach der Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen Kurve sowie nach den weiteren obigen Schlußfolgerungen auch bei α-Strahlen zum mindesten als sehr wahrscheinlich gelten darf? Es sind hier zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

Vielleicht ist ein Ansatz wie der Herrn Geigers für α-Strahlen oder wie der Herrn Wilsons[1]) für β-Strahlen, nach welchen die Wirkung mit steigender Geschwindigkeit deswegen dauernd abnimmt, weil die Wirkungszeit im Innern des getroffenen Atoms maßgebend ist[2]), an sich zutreffend. Die Wirkung kann aber überhaupt erst eintreten, wenn das Teilchen imstande ist, in das Innere des Atoms einzudringen, d. h. wenn die Geschwindigkeit über $2{,}0 \cdot 10^8$ cm/sec beträgt. Bei steigender Geschwindigkeit wird sich die Eindringungsmöglichkeit dauernd steigern und das Optimum wird dort erreicht sein, wo der Strahl schon schnell genug ist, um für die Mehrzahl der Zusammenstöße die Durchquerung zu erreichen, aber noch langsam genug ist, um genügende Zeit zur Wirkung zu haben[3]).

1) W. Wilson, Proc. of Royal Society of London 85, 1911.

2) Auf die ausschlaggebende Verweilungszeit des Elektrons im Atom hatte bereits Herr Lenard früher hingewiesen, vgl. Nobelvorlesung.

3) Eine quantitative Durchführung dieses Gedankens findet sich im

Eine zweite Möglichkeit ist die, daß der Strahl bei genügender Geschwindigkeit, d. h. über $2 \cdot 10^8$ cm/sec, beim Eindringen in das Atom dann am wirksamsten ist, wenn seine Geschwindigkeit in bestimmter Beziehung steht zu dem Bewegungszustand des herauszuschleudernden Elektrons im Atom. Zur bloßen Verdeutlichung dieses Gedankens sei auf zwei Möglichkeiten hingewiesen (vgl. Fig. 9a, b).

Die stärkste überhaupt denkbare Wirkung tritt dann ein, wenn das kreisende und das fremde Elektron (Fig. 9a) die gleiche lineare Geschwindigkeit haben und daher bei günstigem Zusammentreffen die längste Zeit nebeneinander bleiben können. Beim Kathodenstrahl würde nach dem Ordinatenverhältnis der Kurven dieser günstige Fall

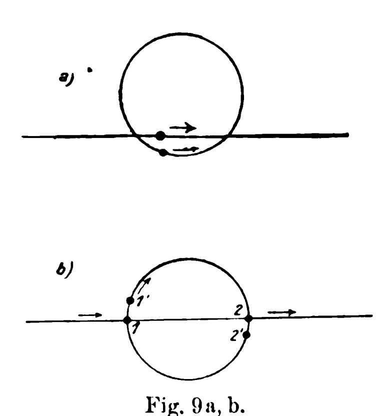


Fig. 9a, b.

nur $^1/_{10}$ so oft eintreten, wie bei dem aus vielen Elektronen bestehenden α-Partikel.

Eine zweite Möglichkeit wäre etwa die (vgl. Fig. 9b), daß das durchquerende Quant zur Durchlaufung der Bahn des kreisenden Elektrons gerade die gleiche Zeit braucht wie dieses zu einem halben Umlauf; 1 und 1' sind Lagen der beiden Elektronen beim Eintritt in die Bahn, 2 und 2' beim Verlassen der Bahn. Auch in diesem Falle würde durch Summierung der Wirkung ein Optimum der Primär-

---

Anhang für die Trägerbildung durch Kathoden- bzw. β-Strahlen durchgeführt im Anschluß an einen von Herrn J. J. Thomson aufgestellten Ansatz. Dieser Ansatz führt allerdings im Gegensatz zu dem Geigerschen und dem Wilsonschen an sich schon zu einem Optimum der Geschwindigkeit, bleibt aber in bezug auf Lage und Höhe des Maximums ohne Berücksichtigung des durchdringungsfähigen Querschnitts im Widerspruch mit der Erfahrung.

geschwindigkeit erzielt werden. In größerer Entfernung vom Optimum bleiben auch hier die oben erwähnten Ansätze bestehen, die sich bei α- und β-Strahlen, abgesehen vom Optimum, genügend bewährt haben.

Anhang.

Erst nach Abschluß dieser Untersuchung wurde ich mit einer neuen Arbeit Herrn J. J. Thomsons[1]) über den gleichen Gegenstand bekannt. Ich möchte in folgendem noch diejenigen Punkte dieser Arbeit, welche für obige Untersuchung von speziellem Interesse sind, näher hervorheben.

1. Benutztes Beobachtungsmaterial.

Der Verf. benutzt durchweg nur Material englischer Autoren und kennt infolgedessen im wesentlichen nur den Verlauf der Trägererzeugung durch Kathoden bzw. β-Strahlen für Geschwindigkeiten von $50 \cdot 10^8$ cm/sec an aufwärts. Als Minimalgeschwindigkeit des Primärstrahls nimmt er schätzungsweise aus Werten, welche an sich wegen ihrer verschiedenen, z. T. nicht ganz durchsichtigen Voraussetzungen nur schwer vergleichbar sind, und welche sich zwischen 2 und 175 Volt bewegen, 10 Volt als Grundlage für seine Berechnungen an. Eine Differenz gegen meine Ausführungen entsteht hierdurch nicht, da die angenommene Größe zufällig mit dem nicht erwähnten, schon früh gefundenen Wert Herrn Lenards[2]), den ich benutzt habe, fast identisch ist (11 Volt statt 10 Volt). Ferner ist dem Verf. die Lage des Maximums der Kurve (Optimum der Geschwindigkeit), für welche Herr Lenard[3]) bereits 1904 300 Volt gefunden hatte, und welche Herr Kossel[4]) zu 200 Volt festgelegt hat, nicht bekannt; ebenso fehlen die von Herrn Kossel in der gleichen Arbeit gefundenen absoluten Werte für das Optimum und die benachbarten größeren Geschwindigkeiten.

Aus diesen Gründen bemerkt Herr Thomson nicht den Widerspruch mit der Erfahrung, zu dem seine Formeln in zwei Beziehungen führen (vergl. unter 2), während er an einer anderen Stelle (vergl. unter 3) eine Bestätigung seiner Theorie zu finden glaubt, wo tatsächlich ein bedeutender Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten vorliegt.

---

1) Ionization by Moving Electrified Particles. Phil. Mag. **23**, 449, April 1912.

2) Ann. d. Phys. **8**, 1902.

3) Ann. d. Phys. **15**, 1904.

4) l. c.

2. Berechnung der Trägererzeugung durch bewegte Elektronen verschiedener Geschwindigkeit.

Der Verf. führt folgende Betrachtung durch. Eine elektrisch geladene Masse von großer Geschwindigkeit erteilt einer elektrisch geladenen ruhenden Masse einen bestimmten Bruchteil ihrer eigenen kinetischen Energie, welcher als Funktion der Ladungen, der Massen, der Geschwindigkeit und des Abstandes berechnet wird, in welchem die bewegte Masse an der ruhenden vorbeipassiert. Für das Verhalten einer bewegten geladenen Masse gegen ein ruhendes Elektron des Atomverbandes wird die weitere Voraussetzung gemacht, daß zur Loslösung des ruhenden Elektrons aus dem Atomverbande ein bestimmter Minimalbetrag an Energie notwendig ist, und hieraus wird sodann der Maximalwert des Abstandes berechnet, in welchem das bewegte Elektron noch diesen Minimalbetrag abzugeben vermag. So ergibt sich folgender Ausdruck für die pro Längeneinheit herausgeschleuderte Anzahl von Elektronen J

$$J = \frac{n \pi e^4 \left(\frac{T}{W} - 1 \right)}{T^2},$$

worin bedeuten:

n Anzahl der Elektronen in der Volumeinheit,
e das Elementarquantum,
T die Energie des bewegten Elektrons,
W Minimalbetrag der Energie, die zur Herausschleuderung eines Elektrons notwendig ist.

Aus dieser Formel zieht der Verfasser dann im wesentlichen zwei Schlüsse:

Erstens: Für größere Geschwindigkeiten ist die Trägererzeugung dem Quadrat der Geschwindigkeit umgekehrt proportional.

Zweitens: Das Maximum der Trägererzeugung liegt bei 2 W.

Der erste Schluß wird mit der Erfahrung verglichen und bestätigt gefunden, während dem Verf. zur Prüfung des zweiten Schlusses das Material fehlt.

Wir wollen jetzt einen Vergleich der Formel mit dem **gesamten** zurzeit bekannten Beobachtungsmaterial vornehmen. Wir führen an Stelle von T die Geschwindigkeit v ein und setzen die W entsprechende Geschwindigkeit gleich $2 \cdot 10^8$ cm/sec (11 Volt); wir fassen alle konstanten Faktoren zu einer Konstanten C zusammen und berechnen C aus dem Wertepaar für Luft von Atmosphärendruck $J = 94$ für

$v = 208 \cdot 10^8$ cm/sec (vergl. die Zusammenstellung bei Herrn Bloch; l. c.). Dann ist, falls v als Vielfaches von 10^8 cm/sec angegeben wird,

$$J = 16{,}3 \cdot 10^6 \frac{\left(\frac{v}{2}\right)^2 - 1}{v^4}.$$

In Fig. 10 ist der Verlauf der Kurve bis $v = 50$ gezeichnet (dickere Striche), während in gleichem Maßstabe (die Ordinaten sind im Vergleich

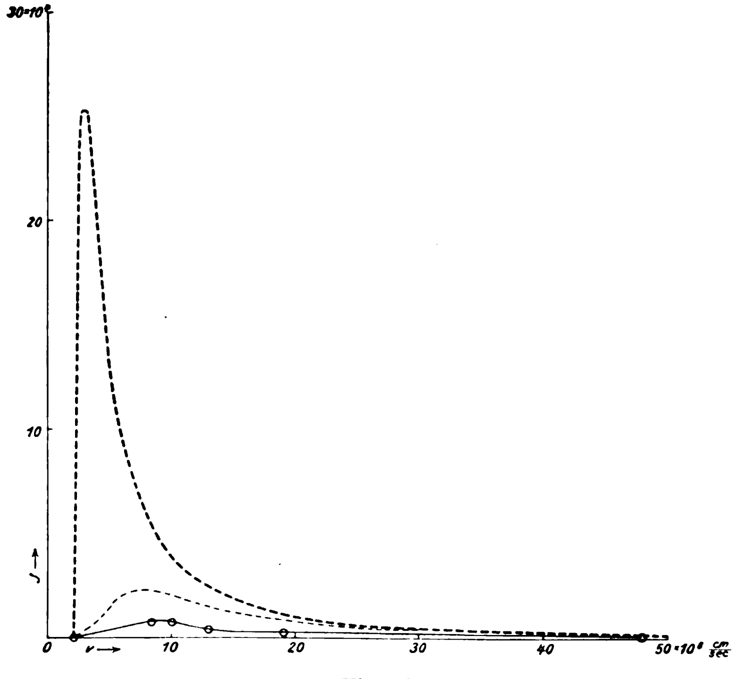


Fig. 10.

zu den Kurven Fig. 5, 6, 7 auf $^1/_{20}$ reduziert!) die Kossel-Blochsche Kurve als ausgezogene Linie eingetragen ist. (Über die schwächer gestrichelte mittlere Kurve vergl. unter 4.)

Die berechnete Kurve widerspricht in zwei Punkten der Erfahrung:

Erstens: Das Maximum soll bei $v = 2{,}83 \cdot 10^8$ cm/sec liegen, ist aber beobachtet bei $v = 8{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec. (In Energiemaß 22 Volt gegen 200 Volt.)

Zweitens: Die Höhe des Maximums soll 254000 betragen, ist aber beobachtet zu 7600; der berechnete Wert ist also etwa 30 mal zu groß.

3. Berechnung der Trägererzeugung durch positiv geladene Atome.

Der Verf. geht von derselben Vorstellung aus, wie unter 2, indem er in der Ausgangsformel die Masse des Atoms und das doppelte Elementarquantum als Ladung des α-Partikels einsetzt.

Betreffs der Identität beider Vorgänge gelangt der Verf. also zu der gleichen Folgerung wie wir. Ich glaube jedoch, daß die spezielle Form des Ansatzes, nach welcher das Atom als geschlossene Einzelmasse und nicht als ein System von einzelnen Elektronen bzw. Dynamiden betrachtet wird, den Tatsachen nicht entspricht. Einmal bleibt so die Trägererzeugung durch bewegte neutrale Atome, welche z. B. bei Kanalstrahlen von der gleichen Größenordnung ist wie für positiv geladene Atome, unerklärt, und zweitens entspricht das Verhältnis der Trägererzeugung durch α-Partikel und durch Elektronen, welches durch diesen Ansatz gefordert wird, nicht den Beobachtungen.

Es sollte nämlich die Trägererzeugung durch ein α-Partikel von doppelter Ladung 4 mal so groß sein wie die eines Elektrons von gleicher Geschwindigkeit. Der Verf. glaubt dies auch nachgewiesen zu haben, indem er die Trägererzeugung für einen Kathodenstrahl von der Geschwindigkeit $20{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec aus dem Werte für $47 \cdot 10^8$ cm/sec unter der Annahme berechnet, daß bis zu diesem Werte herab die Trägererzeugung dem Quadrat der Geschwindigkeit umgekehrt proportional bleibt. Er berechnet auf diese Weise für ein α-Partikel von $v = 20{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec eine Trägererzeugung von 23940 pro cm statt der experimentell gefundenen Zahl Herrn Geigers von 22500, erhält also gute Übereinstimmung. Tatsächlich ist aber nach der Blochschen Kurve die Trägererzeugung durch einen Kathodenstrahl von $v = 20{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec nicht $23940 : 4 = 5985$, wie in obiger Rechnung vorausgesetzt ist, sondern nur 2300.

Auch für die übrigen Werte von v folgt allgemein aus dem Verlauf unserer Kurven Fig. 8, daß sich die Trägererzeugung durch α-Strahlen zu der Trägererzeugung durch Elektronen verhält wie 10 : 1, statt des geforderten Verhältnisses 4 : 1.

Im ganzen läßt sich hieraus schließen, daß das α-Partikel nicht als geschlossene Masse von der Ladung $+ 2e$, sondern durch die Einzelfelder wirkt.

4. Ergänzung des Thomsonschen Ansatzes.

Da der Thomsonsche Ansatz für Kathodenstrahlen an sich einwandfrei ist, wenn man überhaupt den ganzen Vorgang als unmittel-

bar energetisch, d. h. ohne Vermittlung der Eigenenergien des Atominnern auffassen will, so möchte ich versuchen, ihn mit dem auf S. 525 durchgeführten Gedanken zu kombinieren. Ich will also sehen, zu welchem Verlauf der Trägererzeugung mit der Geschwindigkeit man gelangt, wenn man das für die Kathodenstrahlen der betreffenden Geschwindigkeit undurchdringliche Volumen der Atome in Abzug bringt, d. h. statt der vollen Zahl n der Elektronen im ccm in der Formel S. 528 diejenige Zahl einsetzt, welche allein in dem **durchdringlichen** Volumen der Atome enthalten ist.

Die Absorptionskoeffizienten (vgl. folgende Tabelle) geben nach Herrn Lenard[1]) unmittelbar ein Maß für den undurchdringlichen Querschnitt. Setzt man diesen Querschnitt für die Geschwindigkeit $v = 1{,}46 \cdot 10^8$ cm/sec (6 Volt) gleich 1 so erhält man in Kolumne 3 den

Tabelle[2]).

Nr.	Geschwindigkeit $\times 10^8$ cm/sec	Absorptionskoeffizient bez. auf die Dichteneinheit g^{-1} cm^2	Relativzahlen der undurchdringlichen Querschnitte
1	1,46	17 800 000	1
2	3,26	16 000 000	0,899
3	4,61	15 100 000	0,848
4	5,95	11 900 000	0,669
5	13,32	4 490 000	0,252
6	18,80	2 420 000	0,136
7	26,58	1 000 000	0,056
8	37,44	820 000	0,046
9	111	1615	0,01
10	151	234,9	0,00 ...
11	276	6,24	0,00 ...

Bruchteil des Querschnitts, welcher für die Elektronen der betreffenden Geschwindigkeit undurchdringlich ist. Nimmt man nun Kugelform für die Atome an, so läßt sich hieraus durch Bestimmung eines undurchdringlichen Zylinderraumes von dem entsprechenden Querschnitt das

1) Ann. d. Phys. **12**, 1903.

2) Diese Werte bilden einen Auszug aus der vollständigen Zusammenstellung Herrn A. Beckers (Über die Abhängigkeit der Kathodenstrahlabsorption von der Strahlgeschwindigkeit. Ber. der Heidelberger Akad. d. Wiss. math.-nat. Kl. 1910, Nr. 19). Nur Nr. 1, welche speziell nur für Luft gilt, ist unter Umrechnung auf die gleichen Einheiten der Originalarbeit Herrn Lenards (Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903) entnommen.

Verhältnis des durchdringlichen Volumens zum Gesamtvolumen und damit auch das Verhältnis der für die Sekundärstrahlung bei bestimmter Primärgeschwindigkeit in Betracht kommenden Elektronenzahl des Atoms zur Gesamtzahl der überhaupt bei größter Geschwindigkeit in Betracht kommenden Elektronen berechnen, letzteres unter der Voraussetzung, daß die Elektronen gleichmäßig über das gesamte Atomvolumen verteilt sind.

Mit dem so für jede Geschwindigkeit gewonnenen Faktor sind die Werte der Thomsonschen Formel zu multiplizieren; wir gelangen so zu der feiner gestrichelten mittleren Kurve der Fig. 10.

Die Kurve zeigt zweierlei. Erstens rückt das berechnete Maximum nahe an das beobachtete Maximum heran und zweitens nähern sich die berechneten Absolutwerte wesentlich den beobachteten. Die Übereinstimmung in beiden Beziehungen würde eine vollständige werden, wenn die äußeren Gebiete des Atomvolumens verhältnismäßig weniger Elektronen enthalten. Dies ist aber mit Sicherheit anzunehmen, da das als Einheit angenommene, für „6 Volt" undurchdringliche Volumen in seinen äußersten Teilen jedenfalls nicht mehr Elektronen enthält, sondern nur durch die Kraftfelder der weiter innen gelegenen Elektronen ausgefüllt wird. Tatsächlich verhält sich die unserem als Einheit gewählten Volumen entsprechende Querschnittssumme zu der gaskinetischen Querschnittssumme wie 30 : 22,8 [1]).

Danach erscheint der Schluß berechtigt, daß der beobachtete Verlauf der Trägererzeugung durchaus befriedigend durch die Kombination der Thomsonschen energetischen Voraussetzungen mit der Lenardschen Vorstellung des von der Geschwindigkeit abhängenden undurchdringlichen Querschnitts wiedergegeben wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß sich die von Herrn Geiger ermittelte Kurve, welche den Zusammenhang zwischen der Sekundärstrahlung und der durchlaufenen Strecke bzw. Geschwindigkeit eines α-Strahlenbündels charakterisiert, quantitativ berechnen läßt aus der Kurve, welche den analogen Zusammenhang für Kathodenstrahlen liefert; das experimentell gefundene Maximum der α-Kurve ist reell.

2. Hieraus wird gefolgert, daß die Sekundärstrahlung in Gasen durch bewegte Elektronen und bewegte Atome ihrem inneren Wesen nach identisch ist; diese Identität beruht auf der Durchquerung der relativ ruhenden Atome in beiden Fällen.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 741, 1903.

3. Außer infolge von Durchquerung wirken bewegte Atome auch durch Nähewirkung auf das ruhende Atom. Oberhalb $10 \cdot 10^8$ cm/sec führt jeder Stoß zur Durchquerung, unterhalb $2 \cdot 10^8$ cm/sec hört jede Durchquerung auf. Zwischen beiden Werten liegt ein Übergangsgebiet, innerhalb dessen anfangs ganz allmählich, dann immer schneller der Übergang aus dem ersten in das letztere Bereich erfolgt.

4. Unterhalb $2 \cdot 10^8$ cm/sec hört die Verwandtschaft zwischen der Sekundärstrahlenerzeugung durch bewegte Elektronen und Atome völlig auf. Die letzte Analogie besteht darin, daß die von Herrn Lenard gefundene Minimalgeschwindigkeit für die Sekundärstrahlenerzeugung durch Kathodenstrahlen zusammenzufallen scheint mit der Geschwindigkeitsgrenze für Kanalstrahlen, bei welcher die Herren Koenigsberger und Kutschewsky noch Durchdringung von Aluminiumfolie beobachtet haben.

5. Es wird auf zwei Erklärungsmöglichkeiten für das Optimum der Geschwindigkeit hingewiesen.

Anhang

(betrifft eine Arbeit Herrn J. J. Thomsons über das gleiche Thema).

6. Die von Herrn Thomson entwickelte Formel für die Sekundärstrahlenerzeugung durch α-Strahlen deckt sich nicht mit der Erfahrung. Das bewegte Atom kann daher nicht, wie in dem Ansatz vorausgesetzt wird, als positiv geladene Gesamtmasse wirken, sondern nur als ein System von Elektronen.

7. Die Thomsonsche Formel für die Sekundärstrahlenerzeugung durch bewegte Elektronen widerspricht in bezug auf Lage und Höhe des Maximums den Beobachtungen der Herren Lenard und Kossel.

8. Dagegen gelangt man zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem gesamten zurzeit vorliegendem Beobachtungsmaterial, wenn man den Thomsonschen Ansatz mit der Lenardschen Vorstellung über die Undurchdringlichkeit eines Teils des Atoms, dessen Größe eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit ist, kombiniert.

(Eingegangen 14. Juni 1912.)

Berichte.

Die Glimmentladung im Magnetfeld und die „magnetischen Strahlen“.

Von **J. Würschmidt.**

Literatur.

Zusammenfassende Darstellungen.

1. A. Righi, La materia radiante e i raggi magnetici. 308 S. N. Zanichelli, Bologna 1909.
— Strahlende Materie und magnetische Strahlen. Deutsche Ausgabe. Barth, Leipzig 1909.
2. — Die magnetischen Strahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 158, 1910.

I. Ältere Literatur.

3. De la Rive, Sur l'arc voltaique et sur l'influence du magnétisme sur les corps qui transmettent le courant discontinu. C. R. **22**, 690, 1846.
4. Quet, Note relative à l'action des électro-aimants sur l'arc voltaique. C. R. **34**, 805, 1850.
5. De la Rive, Sur les aurores boréales. C. R. **29**, 412.
6. Morlet, Résultat de recherches nouvelles sur l'arc lumineux qui accompagne souvent les aurores boréales. C. R. **28**, 744, 489, 1849.
7. Zantedeschi, Influence du magnétisme sur les décharges électriques et mouvement rotatoire de l'arc lumineux. C. R. **46**, 1225.
8. Plücker, Über die Einwirkung des Magneten auf die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. Pogg. Ann. **103**, 88, 151, 1858; Phil. Mag. (4), **16**, 109.
— Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung durch gasverdünnte Räume. Pogg. Ann. **104**, 113, 1858; Phil. Mag. **16**, 408.
— Über einen neuen Gesichtspunkt, die Einwirkung des Magneten auf den elektrischen Strom betreffend. Pogg. Ann. **104**, 622, 1858.
— Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrischen Entladungen. Pogg. Ann. **105**, 87, 1858.
— Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrischen Entladungen in gasverdünnten Räumen. Pogg. Ann. **107**, 77, 1859.
9. J. P. Gassiot, On the interruption of the voltaic discharge in vacuo by magnetic force. Proc. Roy. Soc. **10**, 269; Phil. Mag. (4) **20**, 74.
10. C. J. Houston, Über die Auslöschung des elektrischen Lichtes durch die Annäherung eines Magneten. Dingl. Journ. **204**, 457, 1872; Journ. of Frankl. Inst. Mag. **1872**, 299; Mondes (2) **29**, 493.
11. Plücker, Über die Einwirkung des Magnets auf die elektrische Entladung. Pogg. Ann. **113**, 249, 1861; Cosmos **19**, 307; Arch. de sc. phys. (2), **13**, 89, 162.

12. **Hittorf**, Über die Elektrizitätsleitung der Gase. II. Pogg. Ann. **136**, 213, 1869.
13. J. **Chautard**, Action des aimants sur les gaz raréfiés renfermées dans les tubes capillaires et illuminées par un courant induit. C. R. **80**, 1161.
— Phénomènes magneto-chimiques produits au sein du gaz raréfiés dans les tubes de Geissler illuminés à l'aide de courants induits. C. R. **81**, 75.
14. **Reitlinger** und **Urbanitzky**, Über einige merkwürdige Erscheinungen in den Geißlerschen Röhren. Wien. Anz. **1876**, 155.
15. E. **Wiedemann**, Über das thermische und optische Verhalten von Gasen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen. II. Wied. Ann. **10**, 202, 1880.
16. — Über elektrische Entladungen in Gasen. Wied. Ann. **20**, 756, 1883.
17. E. **Goldstein**, Vorläufige Mitteilungen über elektrische Entladungen in verdünnten Gasen. Berl. Monatsber. **1876**, 279.
— Über einige Erscheinungen in Geißlerschen Röhren. Wien. Ber. (2) **74**, 463, 1877.
18. **Reitlinger** und **Urbanitzky**, Sur quelques phénomènes intéressants observés dans les tubes de Geissler. Wien. Anz. **1877**, 100; Phil. Mag. (3) **4**, 240; D'Almeida Journ. **6**, 134.
19. W. **Rosiky**, Neue Beobachtungen über Geißlersche Röhren. Wien. Ber. (2) **74**, 477.
20. W. **Spottiswoode**, Matter and magneto-electric action. Nat. **25**, 359, 1881.
21. R. **Lamprecht**, Über die Einwirkung des Magnets auf elektrische Entladung in verdünnten Gasen. Wied. Ann. **29**, 580, 1886.
22. L. **Boltzmann**, Über die Wirkung des Magnetismus auf elektrische Entladungen in verdünnten Gasen. Wied. Ann. **31**, 789, 1887; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 105, 1888; Lum. El. **25**, 382.
23. A. **Paalzow** und F. **Neesen**, Über den Einfluß des Magnetismus auf die Stärke der elektrischen Entladung in luftverdünnten Räumen. Wied. Ann. **63**, 209, 1897.
24. E. **Mastricchi**, Influenza del magnetismo sulle scariche elettriche. G. di Palermo **5**; Cim. (4) **7**, 277, 1898.
25. E. **Riecke**, Über die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem homogenen magnetischen Felde und das negative Glimmlicht. Gött. Nachr. **1881**, 17; Wied. Ann. **13**, 191, 1881.
26. A. **Broca**, Quelques propriétés des décharges électriques dans le champ magnétique. Assimilation au phénomène de Zeeman. Soc. franç. de Phys. **112**, 3, 1898. Séances Soc. franç. de Phys. **1898**, 23.
— Quelques propriétés des cathodes placées dans un champ magnétique puissant. C. R. **126**, 736, 1898.

II. Neuere Literatur.

27. P. G. **Melani**, Scariche elettriche nei gas rarefatti. — Influenza del magnetismo. Nuovo Cim. (4) **5**, 329, 1897.

28. F. Neesen, Über die Wirkung eines magnetischen Kraftfeldes auf elektrische Entladungen in luftverdünnten Räumen. Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 1898, 29.
29. Chr. Birkeland, Sur une analogie d'action entre les rayons lumineux et les lignes de force magnétique. C. R. **126**, 586, 1898.
30. E. Riecke, Über charakteristische Kurven bei der elektrischen Entladung durch verdünnte Gase. Arch. Néerl. (2) **5**, 182, 1900.
31. R. S. Willows, On the effect of a magnetic field on the discharge through a gas. Phil. Mag. (6) **1**, 250, 1901.
J. E. Almy, Über eine Verminderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden einer Vakuumröhre durch den Einfluß eines magnetischen Feldes an der Kathode. Cambr. Proc. (3) **11**, 183, 1901.
H. Pellat, Contribution à l'étude des tubes de Geissler dans un champ magnétique. C. R. **133**, 1200, 1901.
32. C. Knochendöppel, Über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Entladungspotential in Geißlerschen Röhren. In.-Diss. Jena 1901.
33. E. Warburg, Über die Verzögerung bei der Funkenentladung. Berl. Ber. **1897**, 128; Wied. Ann. **62**, 385, 1897.
34. J. Stark, Bemerkung über den Entladeverzug durch magnetische Kräfte. Phys. Zeitschr. **2**, 382, 1901.
35. H. Schwienhorst, Experimentelle und theoretische Untersuchungen an der positiven ungeschichteten Lichtsäule. Inaug.-Diss. Göttingen 1903.
36. J. Stark, Der Kathodenfall des Glimmstromes im Magnetfelde. Ann. d. Phys. (4) **12**, 31, 1903.
37. M. Walter, Die magnetische Ablenkbarkeit des negativen Glimmlichtes als Funktion der magnetischen Feldstärke. Inaug.-Diss. Göttingen 1903.
38. R. S. Willows, Action of a magnetic field on the discharge through a gas. Phys. Soc. Lond., 27. Jan. 1905; Nature **71**, 358, 1905; Phil. Mag. (6) **9**, 370, 1905.
J. Peck, On the effect of a transverse magnetic field on the discharge of electricity through a vacuum-tube. Phil. Mag. (6) **10**, 67, 1905.
39. J. Trowbridge, Electric discharges. II. Magnetic field and electric discharge. Proc. Amer. Acad. **41**, 633, 1906; Sill. Journ. (4) **189**, 1906.
40. H. Pellat, Étude de la magneto-friction du faisceau anodique. C. R. **135**, 1321, 1902.
— Sur les rayons cathodiques et la magnéto-friction. C. R. **189**, 124, 1904.
— Remarque au sujet d'une Note de M. P. Villard sur les rayons magnéto-cathodiques. C. R. **138**, 1593, 1904.
41. Ch. Fortin, Sur la déviation électrostatique des rayons magnéto-cathodiques. C. R. **138**, 1594, 1904; Soc. franç. des Phys. Nr. 215, 1—3, 1904; Bull. Séanc. Soc. Franç. de Phys. **1904**, 55.
42. P. Villard, Sur les rayons cathodiques et les lois de l'electromagnétisme. C. R. **139**, 1200, 1904.
— Sur les rayons cathodiques. Réponse à la Note de M. Péllat. C. R. **139**, 42, 1904.

— Sur les rayons cathodiques. C. R. **138**, 1408, 1904; Soc. franç. de Phys. No. 214, 1904; Bull. Séanc. Soc. franç. de Phys. **1904**, 51*.
— Sur les rayons cathodiques. Soc. franç. de Phys. Nr. 244, 7—8, 1905; Bull. Séanc. **1905**, 30*.
— Sur certains rayons cathodiques. C. R. **143**, 674, 1906.
— Les rayons cathodiques et l'aurore boréale. Bull. Soc. franç. de Phys. **1908**, 114; Journ. de Phys. (4) **7**, 429, 1908.

III. A. Righi und die magnetischen Strahlen.

1908.

A. Righi, Sulla probabile existenza di una nuova specie di raggi (raggi magnetici) durante la scarica in uno campo magnetico. Rend. (5) **17**, 1, 87.
— Ricerche sperimentali sui raggi magnetici. Mem. di Bologna (6) **5**, 241, 580.
— Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico. Linc. Rend. (5) **17**, 2, 695.
G. Sagnac, Remarques sur une communication récente de M. A. Righi. Bull. Soc. franç. de Phys. 75; Journ. de Phys. (4) **7**, 617.

1909.

A. Righi, Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico. Cim. (5) **17**, 195; Linc. Rend. (5) **18**, [2] 241.
— I raggi magnetici. Communicazione inaug. fatta al congresso di Firenze. Cim. (5) **17**, 5.
— Ricerche sperimentali sui raggi magnetici. M. di Bol. **6**, 87.
— Sur la matière radiante et les rayons magnétiques. Arch. sc. phys. et nat. (4) **27**, 333.
— Sui valori limiti del campo fra i quali si producono i raggi magnetici. Linc. Rend. (5) **18**, [1] 555.
— Sull' „anodo virtuale" di un tubo di scarica nel campo magnetico. Linc. Rend. (5) **18**, [1] 653.
— Nuove ricerche sui raggi magnetici. Cim. (5) **18**, 11.
Gouy, Sur les rayons magnéto-cathodiques. C. R. **148**, 681.
— Phénomènes magnéto-anodiques. C. R. **149**, 382.

1910.

A. Righi, I raggi magnetici. Riassunto di varie recenti pubblicazioni. Cim. (5) **19**, 20. Phys. Zeitschr. **11**, 158; Le Radium **7**, 80.
H. Thirkill, The nature of magneto-cathodic rays. Roy. Soc. Lond., 27. Jan. 1909; Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **83**, 324.
A. Righi, Sul potenziale necessario a provocare la scarica in un gas posto nel campo magnetico. 29 S. Rend. di Bologna 1909,10; Cim. (5) **20**, 278; Le Radium **7**, 285; Rend. di Bologna **14**, 151.
Gouy, Sur l'action mutuelle de deux cathodes dans le champ magnétique. C. R. **150**, 1652.

E. Bloch, Sur l'action d'un champ magnétique sur la décharge élec trique. C. R. **151**, 808.
Gouy, Sur le potentiel de décharge dans le champ magnétique. C. R. **151**, 1020.
T. Collodi, La scarica intermittente attraverso in gas rarefatti posti nel campo magnetico. Linc. Rend. (5) **19**, [2] 637.
A. Righi, Sulla trajettoria percorsa da un elettrone attorno ad un ione nel campo magnetico. Mem. di Bologna (6) **7**, 1.
— Sulla ionizazzione del aria in un tubo di scarica posto nel campo magnetico. 12 S. Rend. di Bologna.
— La materia radiante e i raggi magnetici. 2. ed., 344 S. Zanichelli, Bologna.
L. Silla, Su raggi magnetici. Cim. (5) **19**, 117, 149.

1911.

E. Bloch, Sur le potentiel de décharge dans le champ magnétique. C. R. **152**, 191, 1911.
— Potentiel de décharge dans un champ magnétique. Soc. Franç. de Phys. No. 4, 5 u. 6.
A. Righi, Sur l'action ionisante probable du champ magnétique. C. R. **152**, 250.
E. Bloch, Le potentiel disruptif dans un champ magnétique. Journ. de Phys. (5) **1**, 194; Le Radium **8**, 51; Beibl. **35**, 1280.
Gouy, Sur les décharges électriques dans les champs magnétiques intenses. Bull. Soc. Franç. de Phys. **1910**, 53.
A. Righi, Nuove ricerche sul potenziale di scarica nel campo magnetico. Mem. di Bologna (6) **8**, 61; Phys. Zeitschr. **12**, 424; Le Radium **8**, 196; Cim. (6) **2**, 5.
A. Righi, Dell' influenza del campo magnetico sull' intensità di corrente nell' aria rarefatta. Linc. Rend. (5) **20**, [2] 167; Phys. Zeitschr. **12**, 833.
— Zwei neue Versuche über magnetische Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 835; Linc. Rend. (5) **20**, 163.
— Sulla scarica a scintilla in un gas rarefatto e sulla sua transformazione in fascio di raggi magnetici. Mem. di Bologna (6) **9**, 1.

1912.

— Über die Funkenentladung in einem verdünnten Gase und ihre Umwandlung in ein Bündel magnetischer Strahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 65; C. R. **154**, 104.
Lavoro Amaduzzi, Masse luminose del Righi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa. Linc. Rend. (5) **21**, [1] 40.

Die beim Durchgang der Elektrizität durch verdünnte Gase auftretenden Erscheinungen haben stets das Interesse einer großen Zahl von Forschern auf sich gelenkt, und es sind einerseits für die in Entladungsröhren auftretenden leuchtenden und dunklen Gebilde eine

Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufgestellt, andererseits die unter geeigneten Versuchsbedingungen entstehenden Strahlen, die Kathoden-, Röntgen-, Kanalstrahlen usw. der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

Eine Gruppe von Erscheinungen jedoch wurde erst in den letzten Jahren eingehender untersucht, wenn auch schon, seit man sich überhaupt mit den elektrischen Gasentladungen beschäftigte, eine Reihe von diesbezüglichen Einzelbeobachtungen gemacht worden war; es sind dies die Erscheinungen, die dem Einfluß eines Magneten auf die Glimmentladung zuzuschreiben sind. Dieser Einfluß kann sich entweder auf die leuchtenden oder dunklen Gebilde der Entladung oder auch auf die Kathoden- bzw. Kanalstrahlen erstrecken; hierbei treten mitunter so merkwürdige Erscheinungen auf, daß sich einige Forscher, die sich besonders damit beschäftigten, veranlaßt sahen, die Hypothese aufzustellen, wir hätten es hier mit einer neuen Art von Strahlen, den Magnetokathodenstrahlen oder den magnetischen Strahlen, zu tun. A. Righi hat seine in zahlreichen Arbeiten mitgeteilten Resultate vor einigen Jahren in einem auch ins Deutsche übersetzten Buch[1]) zuzusammengefaßt, auch etwas später einen zusammenfassenden Bericht über seine Arbeiten in der Physikalischen Zeitschrift[2]) gegeben, jedoch die Arbeiten anderer Forscher, besonders die ältere Literatur, nur in geringem Maße berücksichtigt. Es soll deshalb versucht werden, unter möglichster Berücksichtigung aller einschlägigen Arbeiten, eine Darstellung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die Glimmentladung und der damit zusammenhängenden Erscheinungen zu geben.

I. Ältere Versuche.

Bevor der Einfluß des Magneten auf die eigentliche Glimmentladung bekannt wurde, entdeckte eine Reihe von Forschern die Wirkungen auf den elektrischen Lichtbogen, Wirkungen, die eine gewisse Verwandtschaft zu denen auf die Glimmentladung zeigen. So beobachtete de la Rive[3]), daß man im magnetischen Feld den Abstand zwischen den Elektroden, die bei ihm aus Spitze und Platte bestanden, verringern muß, um den Bogen zu erhalten; Quet[4]) machte die Wahrnehmung, daß der Lichtbogen durch einen Magneten, dessen Kraftlinien senkrecht zu ihm verlaufen, zwischen den Elektroden herausgeblasen wird. Ferner sei auf die von verschiedenen Forschern schon damals beobachteten Rotationsbewegungen des elektrischen Lichtbogens im magnetischen Feld hingewiesen (De la Rive[5]), Morlet[6]), Zantedeschi[7]).

Der erste, der die Einwirkung des Magneten auf die elektrische Entladung in verdünnten Gasen untersuchte, war Plücker[8]. Er fand ein verschiedenes Verhalten der verschiedenen Teile einer Entladungsröhre: die positive, von ihm als „elektrisches Licht“ bezeichnete Säule verhält sich wie ein stromdurchflossener Draht im Magnetfeld, während sich das negative „magnetische Licht“ wie aus magnetischen Teilchen bestehend verhält und sich zu „magnetischen“ Kurven gruppiert. Außerdem beobachtete Plücker eine Verminderung des Querschnittes der positiven Säule, verbunden mit einer Verlängerung; bei manchen Gasen wurde die zuerst diskontinuierliche Entladung kontinuierlich und verschwand die Schichtung, zuweilen wurde die Entladung durch das Magnetfeld ausgelöscht. Bei höherem Druck waren die Wirkungen schwächer. Die Erscheinung des „Auslöschens“ wurde später von Gassiot[9] eingehender untersucht, welcher ein bestimmtes Verhältnis zwischen Strom- und Magnetstärke als das günstigste für das Eintreten dieser Wirkung fand. In ähnlicher Weise beobachtete Houston[10] das Erlöschen eines Lichtbogens zwischen Kohlespitzen im Magnetfeld.

Während Plücker[11] auch fernerhin besonders die Deformationen des positiven Lichtes, das sich wie ein stromdurchflossener Leiter verhält, untersuchte, beobachtete Hittorf[12] außer den von Plücker beschriebenen Erscheinungen, die er bestätigen konnte, die Bahnen der Kathodenstrahlen im Magnetfelde, die sich zu einer Schraube aufwinden. In sehr starkem Magnetfeld folgt der Kathodenstrahl genau einer Kraftlinie oder Kraftröhre, eine Erscheinung, auf deren Deutung wir später zurückkommen werden.

Es seien zunächst die weiterhin beobachteten Einwirkungen auf die positive Säule besprochen. Diese Wirkungen sind stets, wie schon Plücker bemerkt hatte, doppelter Art: entweder begünstigen sie die Entladung (Vergrößerung der Helligkeit), oder sie schwächen sie und bringen sie sogar zum Auslöschen. So beobachtete Chautard[13] ein verschiedenes Verhalten je nach der Gasfüllung des Rohres, Reitlinger und Urbanitzky[14] eine Zunahme der Schichtenzahl, also eine Vergrößerung der positiven Säule, verbunden mit einer Verkleinerung des Glimmlichtes. Die Zunahme der Schichten wurde ferner von E. Wiedemann[15] untersucht, welcher von der Kathode aus einen Magneten näherte und so erreichte, daß die der Kathode zunächst liegenden Schichten vorrückten und an ihrer Stelle neue auftauchten. Waren keine Schichten mehr vorhanden, so konnten sie durch den Magneten aus der Anode hervorgeholt werden. Wurde ein Magnet

von der positiven Seite her der Kathode genähert, so wurde die Entladung diskontinuierlich[16]).

Zahlreiche Einzelbeobachtungen über den Einfluß eines Magneten finden sich ferner in den Arbeiten von Goldstein[17]), Reitlinger und Urbanitzky[18]), Rosiky[19]), Spottiswoode[20]), Lamprecht[21]) und Boltzmann[22]), auf die im einzelnen einzugehen jedoch zu weit führen würde, da je nach den speziellen Versuchsanordnungen widersprechende Resultate gefunden wurden. Auch Paalzow und Neesen[23]), die den Einfluß des Magnetismus auf die Stärke der Entladung untersuchten, kamen zu dem Resultat, daß der Magnetismus bald verstärkend, bald schwächend wirkt, je nach der Stärke und Richtung des Feldes und dem Zustande der Röhre. Mastricchi[24]) fand, daß der Einfluß mit zunehmender Verdünnung wächst, ferner, daß eine Umkehr der Feldrichtung ohne Einfluß ist, daß aber bei Drucken unter 1 mm kompliziertere Erscheinungen auftreten.

Außer dem Einfluß auf die positive Säule und damit auf Stromstärke und Potential der Entladung wurden die Wirkungen des Magneten auf die Kathodenstrahlen eingehend untersucht. Riecke[25]) beobachtete die schraubenförmigen Windungen der Kathodenstrahlen, wie Plücker und Hittorf; Broca[26]) kam auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Resultat, „es gebe zwei Arten von Kathodenstrahlen im magnetischen Felde“. Die ersten rollen um ein starkes Feld herum, die zweiten verlaufen mit dem Felde. Auf dem Fluoreszenzschirm bemerkte er dementsprechend eine dünne Linie und zwei ringförmige helle Stellen.

II. Neuere Versuche.

1. Das Glimmlicht im Magnetfeld.

Melani[27]) fand, daß die Entladung verstärkt oder geschwächt wird, wenn die Kraftlinien parallel der Stromrichtung verlaufen, ein Resultat, das Neesen[28]) zunächst nicht bestätigt fand, Birkeland[29]) aber wies nach, daß der Magnet gerade in bestimmter Entfernung von der Entladung sich befinden müsse, um die Wirkung zu haben. Bei dieser „kritischen“ Entfernung konnte das Potential bis auf ein Zehntel des Normalwertes erniedrigt werden. Die Feldstärke an der Kathode war dann proportional der Quadratwurzel aus dem Potential, unabhängig von der Gasfüllung.

Riecke[30]) suchte die Tatsache, daß bald Erhöhung der Potentialdifferenz, bald Erniedrigung eintrat, folgendermaßen zu erklären und

stützte diese Erklärung durch zahlreiche Versuche. Die Wirkung auf die positive Entladung äußert sich in einer Verlängerung der Strombahn und unter Umständen in einer Verkleinerung des Querschnittes, entspricht also einer Erhöhung der Potentialdifferenz; auf die negative Entladung wirkt der Magnet derart, daß eine Kontraktion des Kathodenraumes und Glimmlichtes eintritt, was einer Verminderung der Potentialdifferenz entspricht. Bei schwachen Strömen nun überwiegt die erste Wirkung, d. h. es resultiert im ganzen eine Erhöhung des Gesamtpotentials, bei starken Strömen tritt das Gegenteil, d. h. eine Potentialerniedrigung ein. Bei konstanter Feldstärke mußte es somit stets eine bestimmte Stromstärke geben, bei der das Feld ohne Einfluß ist. Steigert man die Feldstärke, so wächst diese Stromstärke mit der Feldstärke.

Andere Forscher untersuchten den Einfluß des Magneten nach anderen Richtungen. So kam Willows[31]) zu dem Resultat, daß die Einwirkung des Magnetismus 1. vom Druck, 2. von der Elektrodenform, 3. von der Stelle, an der das Feld erregt ist, abhängig ist, ferner daß die Änderung des Gradienten besonders groß in der Nähe der Kathode ist. Außerdem beobachtete er das Auftreten eines periodischen Gradienten senkrecht zur Entladungsrichtung. In Übereinstimmung mit Riecke fand er ferner eine Abnahme des Entladungspotentiales, wenn das transversale Feld auf die Kathode wirkt, dagegen eine Zunahme des Potentiales, verbunden mit einer Abnahme der Stromstärke, wenn das Feld auf die Anode wirkt.

Das Verhalten bei verschiedenen Drucken, verschiedenen Kapillarenquerschnitten und verschiedenen Gasen wurde von Knochendöppel[32]) untersucht. Er fand stets eine Erhöhung des Potentials, und zwar gilt, wenn P_1 das Potential ohne Feld, P_2 mit Feld, $D = P_2 - P_1$, somit die Potentialerhöhung, und M die magnetische Feldstärke bedeutet, das Gesetz: $\frac{D}{M} = a + b \cdot M$. Variierte man den Druck, so gelangte man zu einer oberen und unteren Grenze, bei denen das stärkste zur Verfügung stehende Feld eben noch die Entladung zuließ. Mit abnehmendem Druck p wuchs D nach dem Gesetz: $\frac{D}{M} = \alpha + \frac{\beta}{p}$. Die Potentialerhöhung D war in Wasserstoff größer als in Kohlendioxyd, noch kleiner aber in Luft, während sich das ursprüngliche Entladungspotential P_1 umgekehrt verhält. Mit zunehmendem Querschnitt nimmt P_1 ab, D dagegen zu. In Wasserstoff war

die Änderung von $\frac{D}{M}$ mit dem Druck p vom Querschnitt unabhängig, in Kohlendioxyd und Luft dagegen ergab sich bei der engen Kapillare eine mehr als doppelt so große Änderung.

Warburg[33]) beobachtete, daß eine senkrecht zur Richtung der Entladung wirkende magnetische Kraft den Entladeverzug vergrößerte, somit ebenfalls wieder wie eine Vergrößerung des Potentials wirkte, Stark[34]) erklärt diese Erscheinung durch die Wirkung des magnetischen Feldes auf die Ionen der bei Entladeverzug vorhandenen dunklen Entladung (Ionenströmung).

Schwienhorst[35]), der die ungeschichtete positive Lichtsäule untersuchte, fand im Einklang mit den früheren Beobachtern gleichfalls, daß die positive Säule durch ein transversales Magnetfeld abgelenkt und kontrahiert wurde und somit eine Verengerung der Strombahn eintrat. Die Verengerung bewirkt eine Erniedrigung des Potentials, die Annäherung an die Wand eine Erhöhung. Hieraus, d. h. aus der Superposition beider Wirkungen, sucht er die wechselnden Erscheinungen zu erklären.

Während die bisherigen Forscher stets den Einfluß des Magnetfeldes auf die positive Säule zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben, wurde vorzugsweise das Verhalten des Kathodenfalles im Magnetfelde von Stark[36]) untersucht und eine Reihe von Gesetzen, auch für das Verhalten der positiven Säule, aber im Zusammenhang mit den Erscheinungen an der Kathode, aufgestellt. Stark fand, daß das Magnetfeld die positive Säule verlängert oder verkürzt, je nachdem es das negative Glimmlicht verkürzt oder verlängert; entsprechend vergrößert oder verkleinert es die Spannungsdifferenz der positiven Säule. Ein transversales Feld verringert den Querschnitt der positiven Säule und bewirkt dadurch eine Erhöhung des Spannungsgefälles, ein longitudinales Feld hat keine derartige Wirkung. In der von Stark aufgestellten Formel für den anomalen Kathodenfall

$$k = k_n + \frac{k}{p f^{1/2}} (i - k p f)^{1/2}$$

sind k und f Funktionen der Feldstärke, und zwar verkleinert ein transversales Feld k und f; bei kleinen Feldstärken ist die erste Wirkung überwiegend, bei großen die zweite. Ein longitudinales Feld wirkt nicht in dieser Weise; nur wenn durch die Nähe der Glaswand ein Teil der Kathode ihr negatives Glimmlicht verliert, so vergrößert das Feld f und verkleinert k.

Speziell die Ablenkbarkeit des negativen Glimmlichtes in ihrer Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke wurde von Walter[37]) untersucht, und zwar für den Fall, daß die Kraftlinien axial verlaufen bei einem und bei zwei Magnetpolen. Im Zusammenhang mit den Deformationen des negativen Glimmlichtes treten, besonders in sehr stark homogenem Feld, Veränderungen des Dunkelraumes auf, der so schmal werden kann, daß seine Grenzflächen nahe zusammenfallen.

Resultate, die die bisher besprochenen teils bestätigen, teils erweitern, erhielt Willows[38]). Er fand vor allem, daß das transversale magnetische Feld oberhalb eines gewissen kritischen Druckes Vergrößerung des Gesamtpotentiales, unterhalb Verkleinerung verursacht. Und zwar ist der Druck gerade der, bei dem ohne Feld das Potential ein Minimum ist. Die Größe der Potentialerhöhung wächst mit der Feldstärke bis zu einem Grenzwert, manchmal tritt wieder eine Abnahme ein. Gerade letzteres Resultat ist im Hinblick auf die später zu besprechenden Versuche von Interesse. Eine große Zahl von Beobachtungen über die bei hohen Stromstärken, Potentialen und Magnetfeldern eintretenden Deformationen der leuchtenden Gebilde in einer Entladung hat endlich Trowbridge[39]) angestellt, deren Aufzählung im einzelnen jedoch zu weit führen würde.

2. Die Kathodenstrahlen im Magnetfeld.

Nachdem, wie wir gesehen haben, Broca zu dem Resultat gekommen war, es gäbe im magnetischen Felde zwei Arten von Kathodenstrahlen, wurde auch das Verhalten der Kathodenstrahlen im Magnetfeld der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Gleichzeitig mit Broca stellte Birkeland[29]) auf Grund seiner Beobachtungen die Hypothese der Existenz neuer Strahlen im magnetischen Felde auf. Besonders die französischen Forscher Pellat[40]), Fortin[41]) und Villard[42]) beschäftigten sich mit der Frage nach der Existenz dieser Strahlen. Sowohl Pellat als Villard kamen zur Annahme der Existenz von sogenannten „Magnetokathodenstrahlen“, welche, im Gegensatz zu den vom Magneten abgelenkten gewöhnlichen Kathodenstrahlen, den magnetischen Kraftlinien folgen und keine oder nur eine kleine elektrische Ladung besitzen. Ein elektrisches Feld lenkt sie senkrecht zur Richtung der Kraftlinien ab, wirkt also auf sie wie das Magnetfeld auf die gewöhnlichen Kathodenstrahlen, und umgekehrt. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Magnetokathodenstrahlen im transversalen elektrischen Feld nur eine plötzliche Richtungsänderung

erfahren, sonst aber geradlinig verlaufen. Jedoch machte Villard selbst darauf aufmerksam und führte Fortin den theoretischen Nachweis, daß sich im elektrostatischen Feld die Kathodenstrahlen bis auf einen kleinen Unterschied ebenso wie die Magnetokathodenstrahlen verhielten, wenn sich ihre Teilchen in einer Schraubenlinie von sehr kleinem Radius um die magnetischen Kraftlinien herumbewegten. Auch mit dem Faraday-Zylinder war keine Ladung der Strahlen nachweisbar, jedoch ist dieses Resultat wegen der Leitfähigkeit des nicht sehr stark verdünnten Gases zweifelhaft.

III. A. Righi und die magnetischen Strahlen.

Die von Broca und Villard aufgestellte Hypothese der Existenz neuer Strahlen wurde von A. Righi aufgenommen, weiter ausgebaut und ihre Möglichkeit durch zahlreiche Versuche geprüft. Während die erstgenannten Forscher die Strahlen, deren Eigenschaften sie für unvereinbar mit denen der gewöhnlichen Kathodenstrahlen hielten, einfach als Magnetokathodenstrahlen bezeichneten, ohne über deren Natur weitere Annahmen zu machen, trat Righi mit ganz bestimmten Annahmen über die Entstehung, das Wesen und den Zerfall dieser von ihm als magnetische Strahlen bezeichneten Strahlen hervor.

Nach Righi bestehen die magnetischen Strahlen aus Doppelsternsystemen, die aus einem um ein positives Atom (Ion) kreisendes Elektron gebildet werden. Im allgemeinen, d. h. ohne daß ein magnetisches Feld wirkt, sind diese Systeme von sehr geringer Stabilität, im magnetischen Feld dagegen unterliegen sie dessen Wirkung, ihre Stabilität wird erhöht, und die Ebenen, in denen die Rotationen der Elektronen um die Atome erfolgen, werden sich senkrecht zu den Kraftlinien stellen. Gleichzeitig erfolgt dann eine Bewegung der Systeme, die man als Solenoide auffassen kann, in Richtung der Kraftlinien. Auch durch theoretische Untersuchungen suchte Righi seine Theorie zu stützen, auf die wir später eingehen werden. Der Plan seiner experimentellen Untersuchungen ging nun dahin, erstens die Bildung derartiger Strahlen aus den gewöhnlichen Kathoden- oder Kanalstrahlen zu beweisen, zweitens die übrigen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes in einem Entladungsrohr auftretenden neuartigen Erscheinungen auf Grund dieser Hypothese zu erklären.

1. Die Kathodenstrahlen im Magnetfeld.

Ein Beweis dafür, daß die Kathodenstrahlen sich unter dem Einflusse eines Magnetfeldes tatsächlich in neue Strahlen, die magnetischen

Strahlen verwandeln, würde darin liegen, daß die Kathodenstrahlen, die sonst negativ geladen sind, im Magnetfelde ihre Ladung verlieren; denn, bestehen die magnetischen Strahlen aus kreisenden Doppelsternen Ion-Elektron, so werden sich die entgegengesetzten gleichen Ladungen jedes Ions und Elektrons gerade kompensieren. Zur Untersuchung der Ladung verwandte Righi die Anordnung, wie sie bei dem bekannten Versuche zum Nachweise der negativen Ladung der Kathodenstrahlen benutzt wird, und ordnete, um die Gestalt des Strahlenbündels durch das Magnetfeld nicht merklich zu verändern, den Elektromagneten axial hinter der Kathode an. Schaltete man den Magneten ein, so war sofort ein Rückgang des Elektrometers, das sich durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen auf einen konstanten Wert aufgeladen hatte, zu beobachten, bei Erhöhung der Feldstärke im allgemeinen ein weiterer Rückgang. Eingehendere Versuche jedoch ergaben, daß ein schwaches Magnetfeld den Ausschlag zunächst vergrößert und erst stärkere Felder die Abnahme bedingen. Die erste Erscheinung ist nach Righi wohl darauf zurückzuführen, daß die Divergenz des Kathodenstrahlenbündels durch das schwache Feld vermindert wird; in der zweiten Tatsache, der Abnahme der Ladung, sieht er einen Beweis für das Auftreten der Doppelsterne Ion-Elektron. Allerdings wurde die Ladung selbst bei den stärksten Feldstärken niemals Null; man kann deshalb entweder auf ein Überleben von Kathodenstrahlen schließen oder mit Righi annehmen, daß sich nicht alle Elektronen mit je einem positiven Ion vereinigen, ferner daß beim Zerbrechen eines dieser Systeme das freiwerdende Elektron und nicht das Ion seine Ladung auf das Elektrometer übertragen kann. Jedoch gibt der Autor selbst zu, daß es zur Lösung der Frage, was beim Auftreffen der Doppelsterne Ion-Elektron auf irgendeinen Körper eintritt, neuer Experimentaluntersuchungen bedarf.

Da bei den Ladungsbestimmungen mittels des Elektrometers die Leitfähigkeit des Gases stets störend ins Gewicht fällt, verwandte Thirkill zu seinen Messungen das Galvanometer und konnte damit auch im Magnetfeld stets die negativen Ladungen nachweisen. Er glaubt deshalb, die Villardschen und Righischen Beobachtungen auf Grund der Annahme erklären zu können, daß die Magnetokathodenstrahlen aus langsamen negativen Teilchen bestehen, die durch das magnetische Feld in eine enge Spirale aufgewunden werden.

2. Die positiven Strahlen im Magnetfelde.

Mit ähnlicher Versuchsanordnung wie bei den Kathodenstrahlen konnte Righi sowohl bei den Kanalstrahlen als auch bei den Anoden-

strahlen nachweisen, daß ihre Ladung im Magnetfelde abnimmt, und zwar mit zunehmender Feldstärke erst wenig, dann aber plötzlich rascher. Bei neueren Versuchen, bei denen das Elektrometer durch ein Galvanometer ersetzt wurde, wurde zunächst dieses Resultat bestätigt, ferner ergab sich jedoch bei weiterer Vergrößerung der Feldstärke wieder eine Zunahme der Stromstärke. Diese Erscheinung würde dahin zu deuten sein, daß ein zu starkes Feld der Bildung der magnetischen Strahlen nicht günstig ist, eine Annahme, die, wie wir sehen werden, durch eine Reihe von anderen Beobachtungen gestützt wird.

Das Aussehen eines Kanalstrahlenbündels wird durch das Magnetfeld nicht verändert; nähert man aber der Röhre von der Seite her einen zweiten Magneten, so verdoppelt sich das Bündel und es trennt sich von ihm ein neues dünnes Lichtband ab, das sich wie ein Bündel magnetischer Strahlen verhält d. h. von dem Pol angezogen oder abgestoßen wird. Auch ohne den zweiten Pol kann man die Verdoppelung des Bündels bei unsymmetrischer Anordnung des Hauptmagneten gegenüber dem Entladungsrohr beobachten. Die beiden Bündel zeigen etwas verschiedene Färbung: das Kanalstrahlenbündel ist, wie gewöhnlich, blauviolett, das Bündel der magnetischen Strahlen rötlichgelb gefärbt. Steigert man die Stärke des Magnetfeldes, so verblassen die Kanalstrahlen, die magnetischen Strahlen werden besser sichtbar. Nach Righis Hypothese vereinigen sich also im Magnetfelde hier immer mehr der ursprünglich die Kanalstrahlen bildenden Ionen mit Elektronen, die einerseits durch Ionenstoß gebildet sein, andererseits von der Kathode herrühren können, zu Doppelsternen.

Versuche, die dazu dienen sollten, nachzuweisen, daß auch bei Anodenstrahlen entsprechende Erscheinungen auftreten, haben bisher zu keinen sicheren Ergebnissen geführt, nur die oben erwähnte Tatsache der Verminderuug der Ladung würde auf eine Umwandlung in magnetische Strahlen hinweisen. Durch die Annahme der Existenz der magnetischen Strahlen läßt sich somit das Verhalten der positiven Strahlen im Magnetfeld erklären, faßt man aber die magnetischen Strahlen als eng um die magnetischen Kraftlinien gewundene Kathodenstrahlen auf, so fehlt die Erklärung hierfür.

3. Das Glimmlicht im Magnetfelde.

a) Veränderungen der Leuchterscheinungen.

Im ersten Teil des Berichtes lernten wir eine Reihe von Einwirkungen eines Magneten auf die leuchtenden und dunklen Teile einer

Entladung kennen; wie wir sehen werden, wurden die gleichen Erscheinungen von Righi beobachtet, und zum Teil eingehender untersucht in der Absicht, die Existenz der magnetischen Strahlen aus den Wirkungen der sie bildenden Ionen und Elektronen zu beweisen.

Ordnet man, wie früher, den Elektromagneten axial zum Entladungsrohr in unmittelbarer Nähe der Kathode an und wählt den Druck so, daß in dem Rohr die geschichtete Entladung auftritt, so bewirkt das Einschalten des Magnetfeldes, daß die positiven Schichten an Zahl abnehmen und sich gegen die Anode hin zurückziehen, also scheinbar das gerade Gegenteil früherer Beobachtungen (s. oben). Wenn man dann die Feldstärke weiter erhöht, eventuell durch einen zweiten Elektromagneten, der koaxial zum ersten unmittelbar an der Anode aufgestellt wird, so kann man es erreichen, daß nur noch eine oder zwei positive Schichten vorhanden sind, selbst wenn sie ohne Feld sehr zahlreich waren. Das von der Kathode ausgehende blauviolette spindelförmige Lichtbündel reicht dann vom einen Ende der Röhre bis zum anderen. Jedoch tritt diese Verkürzung der positiven Säule keineswegs immer ein; bei geeigneten Formen und Größen der Kathode und passender Feldstärke kann eine Verlängerung und Vermehrung der Schichten, im Einklang mit den früheren Beobachtungen, auftreten. Und zwar wies Righi nach, daß das Feld unter geeigneten Versuchsbedingungen zuerst die eine Wirkung, d. h. die Verkürzung hervorruft, bei Steigerung des Feldes ein Minimum erreicht wird, dann wieder eine Verlängerung eintritt. Im Sinne seiner Theorie deutet er diese Erscheinung, die eine Analogie zu seinen Beobachtungen über die Ladungen der Strahlen zeigt, derart, daß ein allzu intensives Magnetfeld die Stabilität der Verbindungen Ion-Elektron nicht mehr begünstigt.

Nähert man dem Rohr von der Seite her einen zweiten Magneten oder einen durch Influenz von dem Elektromagneten magnetisch werdenden Eisenstab, so krümmt sich, wie erwähnt, das von der Kathode ausgehende Bündel und folgt den magnetischen Kraftlinien; gleichzeitig rücken die Schichten wieder an ihren alten Platz vor, wie wenn das Feld nicht vorhanden wäre. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß sie sich wohl ursprünglich nicht unter der unmittelbaren Wirkung des Feldes, sondern unter einer von dem von der Kathode ausgehenden Bündel herrührenden Wirkung zurückgezogen haben.

Interessante und neue Wirkungen auf die Leuchterscheinungen konnte Righi beobachten, als er die Anode in einem seitlichen Ansatzrohr nahe der Kathode unterbrachte, also das ganze Hauptrohr

für die von der Kathode ausgehenden leuchtenden Gebilde frei war. War das Feld gleich Null, so waren in dem Hauptrohr nur die beiden negativen Schichten in der Nähe der Kathode vorhanden, während es sonst vollständig dunkel war; die rote geschichtete positive Lichtsäule befand sich in dem seitlichen Ansatzrohr. Solange das Feld schwach ist, verändert es das Aussehen der Entladung nicht, bei wachsender Feldstärke tritt jedoch plötzlich eine neue Erscheinung auf, indem erstens die zweite negative Schicht in das Rohr hinein sich weiter ausdehnt, und gleichzeitig an ihrem Ende eine rote oder rötliche Säule von derselben Farbe wie die positive Säule des seitlichen Rohres erscheint, die von jener durch eine verwaschene und weniger leuchtende Schicht getrennt ist. Steigert man die Feldstärke noch weiter, so verlängert sich die ganze Leuchterscheinung bis zu einem Maximum, um dann wieder kürzer zu werden. Die beiden Werte der Feldstärke, nämlich derjenige, bei dem die Leuchterscheinung auftritt, und der, bei dem sie ihr Maximum erreicht, sind bei ein und derselben Röhre vom Druck abhängig, und zwar steigt der erste Wert mit zunehmendem Druck erst rasch, dann langsamer, bis er konstant wird; für den zweiten Wert ergibt sich, daß er mit abnehmendem Druck zuerst sinkt, dann ein Minimum erreicht, um hierauf rapid anzusteigen. Bei niedrigen Drucken konnte selbst bei sehr großen Feldstärken die maximale Länge der Leuchterscheinung nicht erreicht werden.

Bei gleichbleibender Feldstärke erreicht man durch Verringerung des Druckes, daß sich die Leuchterscheinung weiter und weiter erstreckt, ja sie kann eine Röhre von anderthalb Meter Länge vollständig ausfüllen. Wenn die Röhre nicht zylindrisch ist, sondern zum Beispiel eine seitliche Abzweigung besitzt, so wird auch diese bei hinlänglich starkem Felde von dem rötlichen Lichte erfüllt. Verwendet man ein gabelförmiges Rohr, dessen einer Ast dem Magneten koaxial ist, so wird bei nicht zu starkem Feld nur dieses eine Rohr erleuchtet, bei sehr starkem Feld füllt das Licht beide Rohre. Im ersten Fall kann man jedoch durch einen seitlich genäherten Magneten leicht erreichen, daß das dem ersten Magneten koaxiale Rohr dunkel bleibt und das Leuchten in dem zweiten Rohr auftritt.

Damit entsteht die Frage, welches das Verhalten der Leuchterscheinung gegenüber einem der Röhre genäherten Magnetpol ist. Zu ihrer Untersuchung wurde ein zweiter Elektromagnet, dessen Achse gleichfalls horizontal, aber senkrecht zum Rohre verläuft, in einer zum Rohre parallelen Richtung verschiebbar angebracht. Wenn sich der Pol nahe am Ende der roten Säule befindet, so bewirkt er eine Ab-

lenkung der Säule entweder nach dem oberen oder unteren Rande des Rohres je nach seinem Vorzeichen, sie verhält sich also genau so, wie die gewöhnliche positive Säule sich verhalten würde. Verschiebt man nun den Pol von dem Ende der roten Säule gegen die Kathode zu, so wird zunächst die Verschiebung der roten Säule weniger auffällig, dann aber tritt noch eine Verschiebung im entgegengesetzten Sinne auf, so daß bei einer bestimmten Stellung der Spule die rote Säule verdoppelt erscheint, bei weiterer Verschiebung endlich biegt sie sich nur noch nach der zweiten, der ursprünglichen entgegengesetzten Richtung.

Es verhält sich demnach die rote Lichtsäule unter der Einwirkung eines seitlich genäherten Magneten so, als ob an einer bestimmten Stelle der Säule eine unsichtbare Anode vorhanden wäre, ferner zwei Kathoden, und zwar die eine am Ende der roten Säule, die andere an der Stelle der wirklich vorhandenen Kathode.

Dieses Gebiet, in dem sich das Vorhandensein einer virtuellen Anode zeigt, ist um so weiter von der Kathode der Röhre entfernt, je niedriger der Druck und je stärker das Magnetfeld ist, letzteres jedoch mit einer gewissen Einschränkung. Um die Stellen der virtuellen Anode für die einzelnen Feldstärken genau zu finden, wurde bei konstanter Stellung des Magneten die Feldstärke allmählich gesteigert und beobachtet, bei welcher Feldstärke die Säule nicht nur nach der einen oder der anderen Seite abgelenkt, sondern verdoppelt wurde. Steigerte man jedoch die Feldstärke noch weiter, so trat schließlich wieder eine Deformation in dem ursprünglichen Sinne auf, das heißt das Gebiet der positiven Ionen, die virtuelle Anode, befand sich wieder vor der Spule. Es gehören also zu einer bestimmten Lage der virtuellen Anode stets zwei Feldstärken, die natürlich um so näher aneinander liegen, je weiter die virtuelle Anode von der Kathode entfernt liegt. Zur Erläuterung sei die Tabelle beigefügt, in der d die Entfernung der virtuellen Anode von der Kathode, H_1 und H_2 die zugehörigen Feldstärken bedeuten.

d	H_1	H_2
50	420	1690
70	520	1520
80	580	1450
90	815	1420
100	870	1400

Es hat somit den Anschein, als ob bei einer bestimmten Feldstärke die positiven Ionen bis zu einer bestimmten Stelle gelangten, wenn

aber die Feldstärke groß genug ist, nicht nur das Ende der Röhre erreichten, sondern infolge einer Art Reflexion umkehrten und in einem Gebiete haltmachten, das um so weiter nach der Kathode zu liegt, je stärker das Feld ist. Jedoch kann es sich wohl nicht um eine Reflexion im gewöhnlichen Sinne handeln.

Righi bewies das Vorhandensein der Anhäufung positiver Elektrizität, der virtuellen Anode, noch auf einem anderen Weg, indem er an verschiedenen Stellen des Rohres Sonden anbrachte und die von diesen durch ein Galvanometer und einen Widerstand zur Erde fließenden Zweigströme maß. Ohne Vorhandensein eines Feldes werden die Stromstärken bei den nacheinander angeordneten Sonden in der Richtung von der Kathode weg abnehmen, da die Sonden selbst als Kathoden wirken. Schaltete man aber das Feld ein, so ergab sich an der Stelle der Anhäufung positiver Ionen ein bedeutend größerer Galvanometerausschlag. Ebenso konnte für jede Sonde bei Veränderung der Feldstärke das Maximum des Zweigstromes und damit das Vorhandensein der virtuellen Anoden nachgewiesen werden. Auch mit einer, verschiebbar angebrachten Sonde wurden die entsprechenden Resultate gewonnen.

Von Interesse ist im Gegensatz zu dem Verhalten der roten Lichtsäule das des zwischen ihr und der Kathode gelegenen blau-violetten Lichtes, das sich unter dem Einfluß des Feldes aus dem negativen Glimmlicht bildet. Während sich das rote Licht in einer zur Achse der ablenkenden Spule senkrechten Ebene je nach der Lage der Spule und der Feldstärke nach der einen oder der anderen Richtung krümmt, beugt sich das blaue Licht entweder der Spule zu oder in entgegengesetzter Richtung, je nachdem der Pol der Spule mit dem der Kathode benachbarten primären Pol ungleichnamig oder gleichnamig ist, das heißt, es nimmt die Gestalt der Kraftlinien des von dem System der beiden Spulen herrührenden Feldes an.

Righi wies jedoch nach, daß dieses blaue Licht den Kraftlinien nicht in aller Strenge, sondern nur angenähert folgt. Er schaltete die beiden Spulen in einen Stromkreis und ging allmählich von kleineren zu größeren Feldstärken über. Wenn das blaue Licht genau die Gestalt der Kraftlinien hätte, so dürfte bei Veränderung der Feldstärke nicht die geringste Änderung eintreten; tatsächlich aber krümmt es sich viel weniger und trifft deshalb die Röhrenwandung in einem Punkte, der von der Kathode weiter entfernt liegt, wenn man einen sehr starken Magnetisierungsstrom verwendet.

Righi sucht diese Tatsache wieder auf Grund seiner Doppel-

sternhypothese zu erklären. Da nur solche Systeme eine relative Stabilität erreichen können, deren Bahn in einer zur Richtung des Magnetfeldes senkrechten Ebene liegt, so wird die Krümmung der Kraftlinien eine Vernichtung der Doppelsterne zur Folge haben, aus den freiwerdenden Ionen und Elektronen sich aber sofort neue bilden, die der Bedingung der Rechtwinkeligkeit besser genügen. So erweitert Righi seine Hypothese dahin, „daß es wahrscheinlich ist, daß die magnetischen Strahlen nicht sowohl aus kreisenden Doppelsternen bestehen, die auf der ganzen Länge der Strahlen unversehrt bleiben, als vielmehr aus Doppelsternen, die sich längs der Strahlen fortwährend auflösen, um sich bald darauf wieder neu zu bilden.“ Die Abweichungen von der Bahn der Kraftlinien würden sich dann infolge der den Systemen innewohnenden Geschwindigkeit, die unter der Einwirkung der elektrischen und der magnetischen Kraft in der Nähe der Kathode am größten ist, erklären.

b) Veränderungen des Entladungspotentiales.

Gleichzeitig mit diesen sichtbaren Wirkungen bewirkt das Magnetfeld, was auch aus den älteren Arbeiten hervorging, eine Änderung des Entladungspotentials, und zwar bald in dem einen, bald in dem anderen Sinn.

Righi bestimmte zunächst das Entladungspotential bei verschiedenen Drucken mit und ohne Feld, wobei der Elektromagnet wie bisher nahe der Kathode angebracht war, und fand bei höheren Drucken eine Erniedrigung des Potentials durch das Feld, bei tieferen Drucken eine Erhöhung, im Einklang mit den Versuchen früherer Forscher. Bei diesem Versuch befand sich die Anode am einen Ende des Rohres gegenüber der am anderen Ende angebrachten Kathode.

Ein ganz anderes Resultat ergab sich jedoch, als die Anode, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, in dem seitlichen Ansatzrohr angebracht war. Es war nämlich stets das Entladungspotential im Magnetfeld größer als ohne Magnetfeld, derart, daß die Differenz mit abnehmendem Druck immer größer wurde. Hieraus schloß Righi, daß der Entladungsvorgang unter dem Einfluß eines Magnetfeldes intermittierend ist, und konnte diese Annahme durch folgenden Versuch beweisen. Beobachtet man die Leuchterscheinung im Hauptrohr im rotierenden Spiegel, so sieht man, daß sie intermittierend ist und daß ihre Periode mit wachsender Feldstärke wächst. Entsprechend hört man im Telephon, das in einer der Zuleitungen von der Elektrisier-

maschine zur Röhre angebracht wird, einen schwachen Ton, der immer tiefer wird, wenn man die Feldstärke allmählich steigert.

Ebenso wie Knochendöppel, der ja ganz ähnliche Resultate wie Righi gefunden hatte, beobachtete auch dieser die Grenze, bei der ein sehr starkes Feld eben noch die Entladung aufrecht erhielt; dies wurde dann erreicht, wenn dies Entladungspotential der elektromotorischen Kraft der stromliefernden Batterie gleich wurde und sie schließlich überstieg.

Interessante Eigentümlichkeiten im Verlauf des Entladungspotentials ergeben sich bei der Verwendung von ganz schwachen Strömen (von der Größenordnung $5-30 \cdot 10^{-6}$ Amp.). Bei einer Stromstärke von $22 \cdot 10^{-6}$ Amp. ergaben sich z. B. folgende zusammengehörige Werte von Potentialdifferenz und Feldstärke, wenn man diese von Null anfangend bis 1825 C.G.S.-Einheiten steigerte und dann wieder bis Null abnehmen ließ.

H	V	H	V
0	950	1825	2700
410	1150	1215	1300
1010	1450	1010	1180
1215	1840	910	1500
1330	1050	410	1200
1580	1240	0	960

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Entladungspotential mit wachsender Feldstärke zunächst zunimmt, dann aber eine plötzliche Abnahme zeigt, um dann wieder schneller zuzunehmen. Läßt man die Feldstärke zurückgehen, so zeigen sich die gleichen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge; jedoch tritt dann die plötzliche Änderung des Potentials bei einem kleineren Werte der Feldstärke ein als vorher. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten des Potentials steht die Änderung der Leuchterscheinung. Solange das Entladungspotential steigt, nimmt sie an Ausdehnung und Intensität bis zu einem Maximum zu, wenn die plötzliche Potentialabnahme stattfindet, erfolgt eine sehr schnelle Abnahme, die bis zu völligem Verschwinden führt. In dieser Tatsache erblickt Righi eine der Stützen seiner Theorie, da sie sich aus der Annahme gewöhnlicher Kathodenstrahlen nicht erklären läßt, aber im Einklang steht mit der durch ein übermäßig starkes Magnetfeld bedingten Vernichtung der kreisenden Doppelsterne.

Mit wachsender Stromstärke der Entladung wird ein immer stärkeres Magnetfeld erforderlich, um die Leuchterscheinung zum Ver-

schwinden zu bringen und die plötzliche Potentialänderung hervorzurufen; mit Strömen von der gebräuchlicheren Stromstärke und mit einem Magnet von nicht außergewöhnlicher Stärke gelang es überhaupt nicht, sie zum Verschwinden zu bringen. Jedoch wurde dann das Auftreten der Leuchterscheinung oder, mit Righi, der magnetischen Strahlen, ein mehr plötzliches, wenn man die Feldstärke von Null anwachsen ließ, während es bei schwachen Strömen, von den kleinsten Werten der Feldstärke anfangend, anscheinend allmählich erfolgte.

Righi hat die Grenzwerte der Feldstärke, zwischen denen die magnetischen Strahlen entstehen, eingehend untersucht und folgendes gefunden. Bei zunehmender Stromstärke werden die beiden kritischen Werte der Feldstärke — das heißt der Wert, bei dem die magnetischen Strahlen auftreten, und der, bei dem sie mehr oder minder plötzlich vor*) der Kathode verschwinden — größer. Die Zunahme des ersten der beiden kritischen Werte ist aber größer als die des zweiten; der Unterschied zwischen beiden kritischen Werten wird demnach mit wachsender Stromstärke kleiner. Gleichzeitig werden die Übergänge immer verwaschener, so daß sich nicht mehr genau angeben läßt, bei welchen Feldstärken die Erscheinung verschwindet.

Eine Drucksteigerung wirkt ebenso wie eine Steigerung der Stromstärke, das heißt, sie bringt die beiden kritischen Werte der Feldstärke einander näher. Bei tieferen Drucken erfolgte das Auftreten, ebenso wie bei schwachen Strömen, nicht mehr plötzlich, sondern ganz allmählich schon bei niedrigen Werten der Feldstärke.

Die absoluten Werte der kritischen Feldstärken sind ferner noch in hohem Maße von den Dimensionen der Entladungsröhre und besonders der Kathode abhängig; die Verwendung einer Kathode kleineren Durchmessers bewirkt eine beträchtliche Vergrößerung des Intervalls der beiden kritischen Werte, wirkt also günstig für das Auftreten der Erscheinung.

4. Weitere Beobachtungen Righis.

a) Neubildung zerstörter magnetischer Strahlen.

Ähnlich, wie durch das Auftreffen von Kathodenstrahlen auf einen festen Körper neue von diesem ausgehende Kathodenstrahlen gebildet werden, so gehen nach Righi von einem von magnetischen Strahlen

*) Righi und andere Forscher beobachteten eine Art von der Hinterfläche der Kathode ausgehender magnetischer Strahlen, die selbst bei den höchsten erreichten Stromstärken bestehen blieben.

getroffenen Körper neue magnetische Strahlen aus, die aus den aus der Zerstörung der kreisenden Doppelsterne beim Anprall gegen den festen Körper hervorgehenden Elektronen und Ionen gebildet werden.

Righi beobachtete, wie schon Hittorf, das Strahlenbündel, das von einer von der primären getroffenen Stelle des Entladungsrohres ausging und sich gegenüber einem genäherten Pole ebenso wie jenes verhielt. Ferner fand er das merkwürdige Resultat, daß das Strahlenbündel im Magnetfelde ein ganz dünnes Aluminumblättchen, wenn auch geschwächt, scheinbar durchdrang, während ohne Feld das von der Kathode ausgehende Licht glatt abgeschnitten wurde. Bei stärkeren Scheibchen (von etwa 0,15 mm Dicke) wurde es an dem Metall vollkommen aufgehalten. Doch sind diese Untersuchungen, wie Righi selbst sagt, noch sehr unvollständig.

Auch wenn die Strahlen zuerst in ein Gebiet gelangt sind, in dem die Feldstärke einen unzureichenden Wert hat, und dann wieder in ein stärkeres Magnetfeld gelangen, tritt eine Neubildung der Strahlen ein. Dies konnte erreicht werden, wenn an dem von der Kathode am weitesten entfernten Ende der Röhre eine zweite Spule, deren Pol gleichnamig dem der ersten Spule war, aufgestellt wurde. Dann traten an beiden Röhrenenden Bündel magnetischer Strahlen auf, deren Drehungssinn entgegengesetzt gerichtet ist, wie aus der Annäherung eines Stückes Eisen hervorgeht.

Interessante Leuchterscheinungen bei Verwendung zweier Spulen treten besonders in einem kugelförmigen Entladungsgefäß auf, in welchem die beiden Strahlenbündel zusammen als ein linsenartiges, in der äquatorialen Zone der Kugel angeordnetes rötliches Licht erscheinen, das sich in Kegeln blauvioletten Lichtes gegen die beiden Spulen hin fortsetzt. Ist die eine Spule dem Apparat hinreichend nahe, so tritt außerdem noch zwischen ihr und dem Äquator ein veilchenblauer leuchtender Ring auf, von dem ein kegelstumpfartiges, von blau bis rosa abschattiertes Licht ausgeht.

b) Magnetische Strahlen in verengerten Röhren.

Um zu untersuchen, ob das Magnetfeld auch auf die Kathodenstrahlen, welche in dem verengerten oder eingeschnürten Teile einer Entladungsröhre entstehen, entsprechende Wirkungen zeigt, d. h. sie in magnetische Strahlen verwandelt, stellte Righi eine Reihe von Versuchen mit verschieden geformten Entladungsröhren an. Stets traten unter dem Einflusse des Magnetfeldes neuartige Leuchterscheinungen, in einigen Fällen sogar drei verschiedene Strahlenbündel, auf,

die er wegen ihres Verhaltens gegenüber einem genäherten Pole als magnetische Strahlen deutet.

c) Sonstige Fälle einer Bildung magnetischer Strahlen.

Berührt man eine Entladungsröhre mit dem Finger, so entsteht bekanntlich an der Berührungsstelle eine sekundäre Kathode, welche Kathodenstrahlen aussendet, die entweder als ein blauviolettes Bündel sichtbar sind, oder nur auf der gegenüberliegenden Wand durch ihre Fluoreszenzwirkung bemerkt werden. Im Magnetfeld nimmt dieses Bündel eine einer magnetischen Kraftröhre ähnliche Gestalt an, d. h. es zeigt wieder die Eigenschaften der magnetischen Strahlen. Das gleiche kann ohne Berührung auch schon durch die Nähe eines nicht isolierten Leiters bewirkt werden.

Auch bei Einwirkung eines transversalen Feldes, das der positiven Säule gegenübersteht, entsteht, wenn man die dem Magneten gegenüberliegende Stelle mit dem Finger berührt oder ihr einen Leiter nähert, eine Leuchterscheinung, die auch in ihrer Farbe deutlich von der positiven Säule verschieden ist.

Ferner tritt die Verwandlung in magnetische Strahlen auch dann ein, wenn die Wandung einer Entladungsröhre, von den von der eigentlichen Kathode ausgehenden Kathodenstrahlen getroffen, sekundäre Kathodenstrahlen aussendet und diese der Wirkung des Feldes ausgesetzt werden.

Wenn man ein Magnetfeld auf die Thomsonsche elektrodenlose Ringentladung einwirken läßt, so bildet sich wiederum ein längs der durch den Ring hindurchgehenden magnetischen Kraftlinien verlaufendes Strahlenbündel, das sich wie ein Bündel magnetischer Strahlen verhält; es würde also aus den Ionen und Elektronen gebildet, die in der elektrodenlosen Entladung erzeugt werden. Jedoch könnte die Erscheinung auch hier wieder als ein nur aus den Elektronen gebildetes, eng um die Kraftlinien gewundenes Kathodenstrahlenbündel gedeutet werden.

Righi gelang es endlich, die analogen Wirkungen eines Magnetfeldes auf die Funkenentladung in einem verdünnten Gase hervorzurufen. Wenn man die Elektroden einer Entladungsröhre mit einer ausreichenden Kapazität verbindet und vor der einen Elektrode eine Funkenstrecke in freier Luft einschaltet, so erhält man eine Entladung, die nur in Zwischenräumen erfolgt, nicht von dunklen Räumen unterbrochen wird und in der Nähe der Elektroden keine sichtbaren Unterschiede zeigt. Sie unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Funken nur dadurch, daß sie weniger hell und sehr voll

ist und ziemlich verwaschene Umrisse hat, ähnelt also, wenn man sie sich zu einem Ring gebogen denkt, sehr der oben erwähnten elektrodenlosen Ringentladung.

Unter dem Einflusse eines starken Magnetfeldes wurde der Funke deformiert und längs der Kraftlinien verbreitert, und zwar besonders in der Richtung, in der die Feldstärke abnimmt. Da die Helligkeit auf dem breiten Lichtfleck nicht gleichmäßig ist, erscheint die Leuchterscheinung als eine Vereinigung von Streifen verschiedener Stärke, die längs den magnetischen Kraftlinien gekrümmt sind, und so erinnert das Aussehen der Entladung außerordentlich an das gewisser Nordlichter.

Liegen die Enden der Elektroden auf der Achse des Magnetfeldes, so bewirkt das Feld, daß der Funke viel konzentrierter wird d. h. einen kleineren Querschnitt annimmt, ebenso wie das bei der positiven Säule und beim negativen Glimmlicht eintritt, wie schon die früheren Beobachtungen ergaben, und neuerdings von Righi bestätigt wurde.

d) Wirkungen beim Auftreffen magnetischer Strahlen auf einen Körper.

Ebenso wie bei den Kathodenstrahlen wird beim Auftreffen der magnetischen Strahlen bei vielen Körpern Fluoreszenz beobachtet. Sie unterscheidet sich bei den meisten Körpern gegenüber der durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen nur durch die höhere Intensität, ließe sich also wohl auch ohne Zuhilfenahme der Hypothese der magnetischen Strahlen durch die unter der Einwirkung des Feldes entstandene Verringerung der Divergenz der Kathodenstrahlen erklären.

Einige Erscheinungen jedoch lassen sich nur schwer deuten, wenn man nicht die Hypothese einführt. Bevor nämlich bei Verringerung des Druckes das bekannte grüne Fluoreszenzlicht erscheint, bemerkt man an der gleichen Stelle ein orangegelbes Leuchten, ganz ähnlich dem, das die Kanalstrahlen beim Auftreffen auf Glas hervorrufen. Die Intensität wird, gerade wie bei Kanalstrahlen, größer, wenn man die Luft der Röhre durch reinen Sauerstoff ersetzt. Diese Erscheinung würde darauf hindeuten, daß die Strahlen nicht nur Elektronen, sondern auch positive Ionen mit sich führen, oder im Sinne der Righischen Hypothese, daß die Doppelsterne Ion-Elektron beim Auftreffen auf die feste Wand zerbrechen und dann die positiven Ionen die gelbe Fluoreszenz hervorrufen.

5. Theoretische Betrachtungen Righis.

Für die Bildung der Doppelsternsysteme Ion-Elektron, die das Wesen der magnetischen Strahlen bilden sollen, sind verschiedene

Möglichkeiten gegeben. Einmal kann ein derartiges System entstehen, wenn ein Ion und ein Elektron mit Geschwindigkeiten von passender Richtung und Größe sich einander nähern, so daß sich weder das neutrale Atom dabei bildet, noch das Elektron sich wieder von dem Ion entfernt. Ferner aber kann die Bildung des Doppelsternsystems die Wirkung eines Stoßes sein, den das neutrale Atom erlitten hat, wenn nämlich durch den Stoß Ion und Elektron nicht vollkommen frei werden, sondern das Elektron im Bereich der elektrischen Anziehung des Ions bleibt.

Jedoch werden die Systeme unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr instabil sein und infolge ihrer ganz willkürlichen Anordnung ihr Vorhandensein nicht zu erkennen geben; es fragt sich aber, welches ihr Verhalten im Magnetfelde ist und besonders, wie dieses ihre Stabilität beeinflußt.

Righi hat dieses Problem, das sich unter Wahrung größtmöglicher Allgemeinheit nur mit sehr großen Schwierigkeiten behandeln ließe, unter einigen vereinfachenden Beschränkungen untersucht; der Gedankengang der Untersuchung möge kurz angedeutet werden.

Da die Masse des Elektrons gegenüber der des Ions sehr klein ist, so liegt es nahe, das Ion als unbeweglich zu betrachten; es besitze nur eine gelegentliche translatorische Bewegung gemeinsam mit dem Elektron. Ferner erfolge die Bewegung des Elektrons in einer zu dem als gleichförmig und konstant angenommenen Magnetfelde senkrechten Ebene, da ja nach der Hypothese die magnetischen Strahlen in der Bewegung solcher Systeme bestehen sollen, die diese Bedingung sehr nahezu erfüllen.

Unter diesen Annahmen lassen sich die Bewegungsgleichungen des Elektrons aufstellen und integrieren. Für den Fall, daß kein Magnetfeld vorhanden ist, ist die Bewegung des Elektrons identisch mit der elliptischen Bewegung eines Planeten um die Sonne (A und B seien die große und die kleine Halbachse der von dem Elektron durchlaufenen Ellipse). Sobald aber das Feld wirkt — in diesem Augenblicke sei die Entfernung Ion-Elektron r_0 —, ändert sich die Bahn des Elektrons, und zwar derart, daß die größte Entfernung vom Ion, in welche das Elektron im Laufe seiner Bewegung gelangt, kleiner wird als vor Erregung des Feldes und daß dasselbe bezüglich der kleinsten Entfernung erfolgt. Der größte und der kleinste Wert von r wird durch die Formel

$$r = \frac{1}{1 + \alpha B} \left(A + \sqrt{A^2 - B^2 + \alpha B (\alpha B r_0{}^2 - B^2 + r_0{}^2)} \right)$$

gegeben; α ist eine der Feldstärke proportionale Konstante.

Sieht man von dem Fall ab, daß r_0 gerade gleich dem größten oder kleinsten Wert ohne Magnetfeld ist, so besteht also die Wirkung des Magnetfeldes darin, daß es die Entfernung Ion-Elektron vermindert. Die Verminderung der größten Entfernung bedeutet eine Verminderung der Möglichkeit der Zerstörung des Doppelsternes; die Verkleinerung des kleinsten Wertes wirkt entgegengesetzt, da ja hierdurch das Elektron dem Ion so sehr genähert werden könnte, daß sie sich zum neutralen Atom vereinigen. Da aber, abgesehen von sehr starken Feldern, die Verringerung des Höchstwertes ausgeprägter ist, als die des Mindestwertes, so wird die Möglichkeit der Zerstörung vermindert d. h. die Stabilität des Systems durch das Magnetfeld erhöht. Die schädliche Wirkung sehr starker Felder steht zugleich im Einklang mit den experimentellen Resultaten.

Righi hat ferner auch noch die Gestalt der von dem Elektron im Magnetfeld durchlaufenen Bahn untersucht und gefunden, daß sie wenig von der ursprünglichen Ellipse abweicht und jener sehr ähnlich ist, die man für das schwingende Elektron in der Theorie des Zeeman-Phänomens findet. Die Periode der Bewegung ergab sich zu

$$T = T_0 (1 - 3 \alpha B),$$

wobei T_0 die Periode vor Erregung des Feldes bedeutet.

Das Resultat der Righischen Überlegungen ist somit das, daß das Magnetfeld im allgemeinen die Stabilität der kreisenden Doppelsterne erhöht, ein Resultat, das zugunsten seiner Theorie der magnetischen Strahlen spricht.

Fassen wir zum Schluß die über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die elektrische Entladung in verdünnten Gasen bisher gemachten Beobachtungen nochmals kurz zusammen, so ergibt sich folgendes: Die Wirkungen auf die Kathodenstrahlen lassen sich wohl ohne Zuhilfenahme der Hypothese einer neuen Art von Strahlen aus den schraubenförmigen Bahnen erklären, die sie im Magnetfeld annehmen, die sonstigen Wirkungen jedoch, besonders die unter seinem Einfluß auftretenden neuartigen Leuchterscheinungen finden durch Righis Hypothese der magnetischen Strahlen eine annehmbare Erklärung, wenn auch die wirkliche Existenz dieser Strahlen durch die bisherigen Versuche noch nicht streng bewiesen zu sein scheint.

(Eingegangen 27. April 1912.

Bericht über die Relativitätstheorie.

Von **J. Ishiwara.**

Mit 3 Figuren.

Inhaltsverzeichnis.

Literaturverzeichnis.

a) Allgemeine theoretische Grundlagen und Raumzeittransformation.

1. A. Einstein, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Ann. d. Phys. (4) **17**, 891—921, 1905.
2. A. Sommerfeld, Ein Einwand gegen die Relativtheorie der Elektrodynamik und seine Beseitigung. Verh. D. phys. Ges. **9**, 642—643, 1907; Phys. Zeitschr. **8**, 841—842, 1907.
3. H. Minkowski, Raum und Zeit. Jahresber. D. Math.-Ver. **18**, 75—88, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 104—111, 216, 1909; Cim. (5) **18**, 333—352, 1909; Wiad. mat. **13**, 231—247, 1909.
4. A. Sommerfeld, Über die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten in der Relativtheorie. Verh. D. phys. Ges. **11**, 577—582, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 826—829, 1909.
5. W. Wien, Über die Wandlung des Raum- und Zeitbegriffes in der Physik. Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. Würzburg 1909, S. 29—39.
6. P. Frank, Die Stellung des Relativitätsprinzips im System der Mechanik und der Elektrodynamik. Wien. Ber. **118**, 373—446, 1909.
7. A. Witkowski, Sur le principe de relativité. Krakau 1909.
8. D. F. Comstock, A neglected type of relativity. Phys. Rev. **30**, 267, 1910.

9. R. C. Tolman, The second postulate of relativity. Phys. Rev. **30**, 291, 1910.
10. N. Campbell, Der Äther. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **7**, 15—28, 1910; Phil. Mag. (6) **19**, 181—191, 1910.
11. J. Laub, Über die experimentellen Grundlagen des Relativitätsprinzips. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **7**, 405—463, 1910.
12. H. Bateman, The relation between electromagnetism and geometry. Phil. Mag. (6) **20**, 623—628, 1910.
13. — The physical aspect of time. Mem. Manchester Soc. **54**, 1910.
14. R. C. Tolman, On the second postulate of relativity. Phys. Rev. **31**, 26—40, 1910.
15. V. Varičak, Anwendung der Lobatschefskijschen Geometrie in der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **11**, 93—96, 1910.
16. — Die Relativtheorie und die Lobatschefskijsche Geometrie. Phys. Zeitschr. **11**, 287—293, 1910.
17. P. Ehrenfest, Das Relativitätsprinzip. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 33—38, 81—87, 1910.
18. H. v. Mangoldt, Längen- und Zeitmessung in der Relativitätstheorie. Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1910, S. 681; Phys. Zeitschr. **11**, 737—744, 1910.
19. P. Gruner, Elementare Darlegung der Relativitätstheorie. Mitteil. d. Naturf.-Ges. Bern, 1910.
20. J. Classen, Über das Relativitätsprinzip in der modernen Physik. Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **23**, 257—267, 1910.
21. P. Frank, Das Relativitätsprinzip und die Darstellung der physikalischen Erscheinungen im vierdimensionalen Raum. Zeitschr. phys. Chem. **74**, 466—495, 1910; Ann. d. Naturphil. **10**, 129—162, 1911.
22. N. Umow, Einheitliche Ableitung der Transformationen, die mit dem Relativitätsprinzip verträglich sind. Phys. Zeitschr. **11**, 905—908, 1910.
23. M. Planck, Die Stellung der neueren Physik zur mechanischen Naturanschauung. Phys. Zeitschr. **11**, 922—932, 1910.
24. W. v. Ignatowsky, Einige allgemeine Bemerkungen zum Relativitätsprinzip. Phys. Zeitschr. **11**, 972—976, 1910; Verh. D. phys. Ges. **12**, 788—796, 1910.
25. — Das Relativitätsprinzip. Arch. d. Math. u. Phys. (3) **17**, 1—24, 1910; **18**, 17—40, 1911.
26. P. Frank und H. Rothe, Über eine Verallgemeinerung des Relativitätsprinzips und die dazu gehörige Mechanik. Wien. Ber. **119**, 615—630, 1910.
27. G. Nordström, Rum och tid enlight Einstein och Minkowski. Öfvers. Finsk. Vet.-Soc. Förh. **52**, 1910.
28. H. Bateman, The transformations which can be used to transform one physical problem into another. Proc. London Math. Soc. (2) **8**, 469 bis 488, 1910.
29. E. Cohn, Physikalisches über Raum und Zeit. Himmel und Erde **23**, 117, 1910.
30. D. F. Comstock, The principle of relativity. Science **31**, 767—772, 1910.

31. N. Campbell, Relativity and the conservation of momentum. Phil. Mag. (6) **21**, 626—630, 1911.
32. O. M. Stewart, The second postulate of relativity and the electromagnetic emission theory of light. Phys. Rev. **32**, 418—428, 1911.
33. F. Klein, Über die geometrischen Grundlagen der Lorentzgruppe. Phys. Zeitschr. **12**, 17—27, 1911.
34. N. Campbell, The common sense of relativity. Phil. Mag. (6) **21**, 502 bis 517, 1911.
35. P. Frank u. H. Rothe, Über die Transformation der Raumzeitkoordinaten von ruhenden auf bewegte Systeme. Ann. d. Phys. (4) **34**, 825 bis 855, 1911.
36. O. Dziobek, Das Relativitätsprinzip in der reinen Phoronomie. Prometheus **22**, 417—422, 1911.
37. A. Kuwaki, Die Anschauungen von Raum und Zeit in dem Relativitätsprinzip (Japanisch). Tôkyô Buturigakko-Zassi 1911.
38. F. Grünbaum, Über einige ideelle Versuche zum Relativitätsprinzip Phys. Zeitschr. **12**, 500—509, 1911.
39. O. Lehmann, Das Relativitätsprinzip, der neue Fundamentalsatz der Physik. Verh. Naturw. Ver. Karlsruhe **23**, 1911.
40. — Die Umwandlung unserer Naturauffassung infolge der Entdeckung des Relativitätsprinzips. Aus der Natur **7**, 705—711, 751—761, 1911.
41. E. M. Lémeray, Principle of relativity. Phil. Mag. (6) **22**, 222, 1911.
42. J. Ishiwara, Über die Raumzeittransformation in der Relativitätstheorie. Tôhoku Math. Journ. **1**, 19—30, 1911.
43. E. Wiechert, Relativitätsprinzip und Äther. Phys. Zeitschr. **12**, 689 bis 707, 737—758, 1911.
44. E. Gehrcke, Bemerkungen über die Grenzen des Relativitätsprinzips. Verh. D. phys. Ges. **13**, 665—669, 1911.
45. A. Einstein, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichts. Ann. d. Phys. (4), **35**, 898—908, 1911.
46. W. v. Ignatowsky, Über Überlichtgeschwindigkeiten in der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **12**, 776—778, 1911.
47. F. Grünbaum, Bemerkungen über die Grenzen des Relativitätsprinzips. Verh. D. phys. Ges. **13**, 851—855, 1911.
48. E. Gehrcke, Nochmals über die Grenzen des Relativitätsprinzips. Verh. D. phys. Ges. **13**, 990—1000, 1911.
49. W. v. Ignatowsky, Eine Bemerkung zu meiner Arbeit: „Einige allgemeine Bemerkungen zum Relativitätsprinzip". Phys. Zeitschr. **12**, 779, 1911.
50. Lémeray, Le principe de relativité et les forces qui s'exercent entre corps en mouvement. C. R. **152**, 1465—1468, 1911.
51. H. Rohmann, Ein Modell zum Relativitätsprinzip. Phys. Zeitschr. **12**, 1227—1230, 1911.
52. A. Einstein, Die Relativitätstheorie. Vierteljahrsschr. der Naturf.-Ges. Zürich **56**, 1—14, 1911.

b) Elektrodynamik.

53. H. Minkowski, Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Götting. Nachr. **1908**, 53—111.
54. A. Einstein und J. Laub, Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper. Ann. d. Phys. (4) **26**, 532-540, 1908; Berichtigung dazu. Ebenda (4) **27**, 232, 1908; Bemerkung dazu. Ebenda (4) **28**, 445—447, 1909.
55. J. A. Vollgraff, Rotierendes Dielektrikum im magnetischen Felde. Ann. d. Phys. (4) **27**, 229—230, 1908.
56. A. Einstein und J. Laub, Über die im elektromagnetischen Felde auf ruhende Körper ausgeübten ponderomotorischen Kräfte. Ann. d. Phys. (4) **26**, 541—550, 1908.
57. P. Frank, Das Relativitätsprinzip der Mechanik und die Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. (4) **27**, 897—902, 1908.
58. — Relativitätstheorie und Elektronentheorie in ihrer Anwendung zur Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten ponderablen Körpern. Ann. d. Phys. (4) **27**, 1059—1065, 1908.
59. D. Mirimanoff, Über die Grundgleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper von Lorentz und das Prinzip der Relativität. Ann. d. Phys. (4) **28**, 192—198, 1909.
60. A. Einstein, Bemerkung zu der Arbeit von D. Mirimanoff: „Über die Grundgleichungen . . . . ." Ann. d. Phys. (4) **28**, 885—888, 1909.
61. D. Mirimanoff, Bemerkung zu der Notiz von A. Einstein: „Bemerkung zu der Arbeit von D. Mirimanoff . . . . ." Ann. d. Phys. (4) **28**, 1088, 1909.
62. M. Abraham, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Rend. Circ. mat. di Palermo **28**, 1—28, 1909.
63. G. Nordström, Zur Elektrodynamik Minkowskis. Phys. Zeitschr. **10**, 681—687, 1909.
64. M. Abraham, Zur elektromagnetischen Mechanik. Phys. Zeitschr. **10**, 737—741, 1909.
65. A. Weber, Konvektions- und Röntgenstrom in der Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **11**, 134, 1910.
66. G. Nordström, Zur elektromagnetischen Mechanik. Phys. Zeitschr. **11**, 440—445, 1910.
67. M. Born, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Verh. D. phys. Ges. **12**, 457—467, 1910. Berichtigung. Ebenda **12**, 730, 1910.
68. Minkowski-Born, Eine Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern vom Standpunkte der Elektronentheorie. Math. Ann. **68**, 527, 1910.
69. M. Abraham, Sull' elettrodinamica di Minkowski. Rend. Circ. mat. di Palermo **30**, 1—14, 1910.
70. J. Ishiwara, Zur Theorie der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **5**, 310—327, 1910.
71. E. Cunningham, The principle of relativity in electrodynamics. Proc. London math. Soc. (2) **8**, 77—98, 1910.

72. H. R. Hassé, The equations of electrodynamics and the null influence of the earth's motion on optical and electrical phenomena. Proc. London math. Soc. (2) **8**, 178—194, 1910.
73. H. Bateman, The transformation of the electrodynamical equations. Proc. London math. Soc. (2) **8**, 223—264, 1910.
74. K. Tamaki, Electric and magnetic force due to a moving electric charge. Mem. Kyôto Univ. **2**, 151—158, 1910.
75. T. Mizuno, On the application of the principle of relativity to electromagnetic problems. Mem. Kyôto Univ. **2**, 159—170, 1910.
76. G. N. Lewis, Über vierdimensionale Vektoranalysis und deren Anwendung auf die Elektrizitätstheorie. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **7**, 327—347, 1910; Proc. Amer. Acad. **46**, 163—181, 1910.
77. A. Sommerfeld, Zur Relativitätstheorie. I. Vierdimensionale Vektoralgebra. Ann. d. Phys. (4) **32**, 749—776, 1910. II. Vierdimensionale Vektoranalysis. Ebenda (4) **33**, 649—689, 1910.
78. H. A. Lorentz, Alte und neue Fragen der Physik. Phys. Zeitschr. **11**, 1234—1257, 1910.
79. R. C. Tolman, Note on the derivation from the principle of relativity of the fifth fundamental equation of the Maxwell-Lorentz theory. Phil. Mag. **21**, 296—301, 1911.
80. P. Frank, Das Verhalten der elektromagnetischen Feldgleichungen gegenüber linearen Transformationen der Raumzeitkoordinaten. Ann. d. Phys. (4) **35**, 599—607, 1911.
81. J. Ishiwara, Weiteres zur Theorie der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **6**, 72—81, 1911.
82. K. Tamaki, Note on general equations of electromagnetic fields in a moving system. Mem. Kyôto Univ. **3**, 103—111, 1911.
83. — On fundamental equations for an electromagnetic field in a moving medium. Mem. Kyôto Univ. **3**, 113—119, 1911.
84. — On a fourdimensional vector-treatment of the electromagnetic field in a moving body. Mem. Kyôto Univ. **3**, 141—153, 1911.
85. K. Kraft, Eine Identität in der vierdimensionalen Vektoranalysis und deren Anwendung in der Elektrodynamik. Krakauer Anz. 1911, S. 537 bis 541.
86. — Über die direkte Integration der typischen Differentialausdrücke von Raumzeitvektoren. Krakauer Anz. 1911, S. 564—576.

c) Optik.

87. A. Einstein, Über die Möglichkeit einer neuen Prüfung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. (4) **23**, 197—198, 1907.
88. M. Laue, Die Mitführung des Lichtes durch bewegte Körper nach dem Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. (4) **23**, 989—990, 1907.
89. J. Laub, Zur Optik der bewegten Körper. Ann. d. Phys. (4) **23**, 738 bis 744, 1907; **25**, 175—184, 1908.
90. M. Laue, Die Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung nach dem Relativitätsprinzip. Verh. D. phys. Ges. **10**, 838—844, 1908; Ann. d. Phys. (4) **28**, 436—442, 1909.

91. J. Laub, Über den Einfluß der molekularen Bewegung auf die Dispersionserscheinungen in Gasen. Ann. d. Phys. (4) **28**, 131—141, 1909.
92. — Zur Theorie der Dispersion und Extinktion des Lichtes in leuchtenden Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys (4) **29**, 94—110, 1909.
93. — Zur Theorie der longitudinalen magnetooptischen Effekte in leuchtenden Gasen und Dämpfen. Sitzber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1909.
94. A. Scheye, Über die Fortpflanzung des Lichtes in einem bewegten Dielektrikum. Ann. d. Phys. (4) **30**, 805—814, 1909.
95. J. Ishiwara, Zur Optik der bewegten ponderablen Medien. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **5**, 150—180, 1909. Nachtrag. Ebenda (2) **6**, 2—8, 1911.
96. H. Bateman, The reflexion of light at an ideal plane mirror moving with a uniform velocity of translation. Phil. Mag. (6) **18**, 890—895, 1909. Correction. Ebenda (6) **19**, 824, 1910.
97. V. Varičak, Die Reflexion des Lichtes an bewegten Spiegeln. Phys. Zeitschr. **11**, 586—587, 1910.
98. J. Ishiwara, Bemerkung über die Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **5**, 328—333, 1910.
99. M. Laue, Über einen Versuch zur Optik der bewegten Körper. Münch. Ber. 1911, S. 405—412.

d) Dynamik und Thermodynamik.

100. A. Einstein, Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? Ann. d. Phys. (4) **18**, 639—641, 1905.
101. — Das Prinzip von der Erhaltung der Schwerpunktsbewegung und die Trägheit der Energie. Ann. d. Phys. (4) **20**, 627—633, 1906.
102. M. Planck, Das Prinzip der Relativität und die Grundgleichungen der Mechanik. Verh. D. phys. Ges. **8**, 136—141, 1906.
103. K. v. Mosengeil, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. Ann. d. Phys. (4) **22**, 867—904, 1907.
104. P. Ehrenfest, Die Translation deformierbarer Elektronen und der Flächensatz. Ann. d. Phys. (4) **23**, 204—205, 1907.
105. A. Einstein, Bemerkungen zu der Notiz des Herrn Paul Ehrenfest: „Die Translation deformierbarer Elektronen . . . . .“ Ann. d. Phys. (4) **23**, 206—208, 1907.
106. — Über die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie. Ann. d. Phys. (4) **23**, 371—384, 1907.
107. M. Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme. Berl. Ber. 1907, S. 542 bis 570; Ann. d. Phys. (4) **26**, 1—34, 1908.
108. E. Cunningham, On the electromagnetic mass of a moving electron. Phil. Mag. (6) **14**, 538—547, 1907.
109. A. H. Bucherer, On the principle of relativity and on the electromagnetic mass of the electron. A reply to Mr. E. Cunningham. Phil. Mag. (6) **15**, 316—318, 1908.
110. E. Cunningham, On the principle of relativity and the electromagnetic mass of the electron. A reply to Dr. A. H. Bucherer. Phil. Mag. (6) **16**, 423—428, 1908.

111. A. H. Bucherer, On the principle of relativity. A reply to Mr. E. Cunningham. Phil. Mag. (6) **16**, 939—940, 1908.

112. E. B. Wilson, On the principle of relativity. Phil. Mag. (6) **16**, 419 bis 422, 1908.

113. G. N. Lewis, A revision of the fundamental laws of matter and energy. Phil. Mag. (6) **16**, 705—717, 1908.

114. A. Einstein, Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **4**, 411—462, 1907; Arch. sc. phys. et nat. **29**, 5—28, 125—144, 1910.

115. M. Planck, Bemerkungen zum Prinzip der Aktion und Reaktion in der allgemeinen Dynamik. Verh. D. phys. Ges. **10**, 728—732, 1908 Phys. Zeitschr. **9**, 828—830, 1908.

116. G. N. Lewis, The fundamental laws of matter and energy. Science (N. S.) **30**, 84—96, 1909.

117. G. N. Lewis and R. C. Tolman, The principle of relativity and non-Newtonian mechanics. Phil. Mag. (6) **18**, 510—523, 1909; Proc. Amer. Acad. **44**, 709—724. 19 9.

118. G. N. Lewis, Non-Newtonian Mechanics. Phys. Rev. **27**, 525—526, 1908.

119. G. N. Lewis and R. C. Tolman, Non-Newtonian Mechanics and the principle of relativity. Phys. Rev. **28**, 150, 1909.

120. M. Born, Die träge Masse und das Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. (4) **28**, 571—584, 1909.

121. F. Hasenöhrl, Bericht über die Trägheit der Energie. Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **6**, 485—502, 1909.

122. C. L. Speyers, The fundamental laws of matter and energy. Science (N. S.) **29**, 656—659, 1909.

123. F. Hasenöhrl, Über die Umwandlung kinetischer Energie in Strahlung. Verh. D. phys. Ges. **11**, 501—504, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 829—830, 1909.

124. M. Born, Über die Dynamik des Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Verh. D. phys. Ges. **11**, 617—623, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 814—817, 1909.

125. — Die Theorie des starren Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. (4) **30**, 1—56, 1909. Berichtigung. Ebenda (4) **30**, 840, 1909.

126. P. Ehrenfest, Gleichförmige Rotation starrer Körper und Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **10**, 918, 1909.

127. G. Herglotz, Bewegung „starrer" Körper und Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **10**, 997, 1909.

128. F. Hasenöhrl, Über den Widerstand, welchen die Bewegung kleiner Körperchen in einem mit Hohlraumstrahlung erfüllten Raume erleidet. Wien. Anz. 1910, S. 198.

129. J. Ishiwara, Über das thermodynamische Verhalten einer Strahlung in einem bewegten diathermanen Medium. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **5**, 214—221, 1910.

130. M. Born, Über die Definition des starren Körpers in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **11**, 233—234, 1910.
131. G. Herglotz, Über den vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus als „starr" zu bezeichnenden Körper. Ann. d. Phys. (4) **31**, 393—415, 1910.
132. F. Noether, Zur Kinematik des starren Körpers in der Relativtheorie. Ann. d. Phys. (4) **31**, 919—944, 1910.
133. M. Planck, Gleichförmige Rotation und Lorentz-Kontraktion. Phys. Zeitschr. **11**, 294, 1910.
134. M. Abraham, Die Bewegungsgleichungen eines Massenteilchens in der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **11**, 527—531, 1910.
135. T. Levi-Cività, Über Lorentz-Einsteinsche starre Bewegungen. Ann. d. Phys. (4) **32**, 236—240, 1910.
136. M. Born, Zur Kinematik des starren Körpers im System des Relativitätsprinzips. Götting. Nachr. 1910.
137. W. v. Ignatowsky, Der starre Körper und das Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. (4) **33**, 607—630, 1910.
138. T. Kaluza, Zur Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **11**, 977—978, 1910.
139. J. Ishiwara, Zur Dynamik bewegter Systeme. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **5**, 333—347, 1910.
140. G. Stead and H. Donaldson, The problem of uniform rotation treated on the principle of relativity. Phil. Mag. (6) **20**, 92—95, 1910.
141. W. C. Baker, „Bound mass" and the Fitzgerald-Lorentz contraction. Phys. Rev. **30**, 634—637, 1910.
142. P. Ehrenfest, Zu Herrn v. Ignatowskys Behandlung der Bornschen Starrheitsdefinition. I. Phys. Zeitschr. **11**, 1127—1129, 1910. II. Ebenda **12**, 412—413, 1911.
143. M. Laue, Zur Diskussion über den starren Körper in der Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **12**, 85—87, 1911.
144. W. v. Ignatowsky, Bemerkung zu der Arbeit: „Der starre Körper und das Relativitätsprinzip." Ann. d. Phys. (4) **34**, 373—375, 1911.
145. — Zur Elastizitätstheorie vom Standpunkte des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **12**, 164—169, 1911.
146. V. Varičak, Zum Ehrenfestschen Paradoxon. Phys. Zeitschr. **12**, 169—170, 1911.
147. H. Donaldson and G. Stead, The problem of uniform rotation treated on the principle of relativity. Phil. Mag. (6) **21**, 319—324, 1911.
148. W. F. G. Swann, The problem of the uniform rotation of a circular cylinder in its connexion with the principle of relativity. Phil. Mag. (6) **21**, 342—348, 1911.
149. J. Ishiwara, Weiteres zur Dynamik bewegter Systeme. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **6**, 81—89, 1911.
150. A. Weber, Die Transformation von Energie und Bewegungsgröße. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **59**, 313—314, 1911.
151. M. Laue, Zur Dynamik der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. (4) **35**, 524—542, 1911.

152. W. v. Ignatowsky, Zum Ehrenfestschen Paradoxon. Phys. Zeitschrift **12**, 414, 1911.
153. A. Einstein, Zum Ehrenfestschen Paradoxon. Bemerkung zu V. Varičaks Aufsatz. Phys. Zeitschr. **12**, 509—510, 1911.
154. W. v. Ignatowsky, Zur Hydrodynamik vom Standpunkte des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **12**, 441—442, 1911.
155. A. Waßmuth, Über die Invarianz eines das kinetische Potential enthaltenden Ausdruckes gegen eine H. A. Lorentz-Transformation. Wien. Anz. 1911, S. 173—175.
156. F. Jüttner, Das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in der Relativtheorie. Ann. d. Phys. (4) **34**, 856—882, 1911.
157. — Die Dynamik eines bewegten Gases in der Relativtheorie. Ann. d. Phys. (4) **35**, 145—161, 1911.
158. M. Laue, Ein Beispiel zur Dynamik der Relativitätstheorie. Verh. D. phys. Ges. **13**, 513—518, 1911.
159. M. Born, Elastizitätstheorie und Relativitätsprinzip. Phys. Zeitschr. **12**, 569—575, 1911.
160. W. v. Ignatowsky, Zur Behandlung der Bornschen Starrheitsdefinition. Erwiderung an Herrn P. Ehrenfest. Phys. Zeitschr. **12**, 606 bis 607, 1911.
161. A. Weber, Geschwindigkeitsänderung eines bewegten Hohlraumes infolge von Kompression. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **59**, 311—312, 1911.
162. W. H. Westphal, Zur Dynamik eines idealen Gases vom Standpunkt des Relativitätsprinzips und der kinetischen Gastheorie. Verh. D. phys. Ges. **13**, 590—600, 1911.
163. — Zur Dynamik der bewegten Hohlraumstrahlung. Verh. D. phys. Ges. **13**, 697—611, 1911.
164. A. Weber, Die Lorentzkontraktion bei einem idealen Gas. Verh. D. phys. Ges. **13**, 695—699, 1911.
165. W. H. Westphal, Zur Arbeit: „Zur Dynamik eines idealen Gases . . . . .“ Verh. D. phys. Ges. **13**, 974—977, 1911.
166. R. C. Tolman, Non-Newtonian Mechanics. The direction of force and acceleration. Phil. Mag. (6) **22**, 458—463, 1911.
167. J. D. van der Waals jr., Energy and mass. Proc. Roy. Acad. Amsterdam **14**, 239—255, 1911.
168. G. Nordström, Zur Relativitätsmechanik deformierbarer Körper. Phys. Zeitschr. **12**, 854—857, 1911.
169. M. Laue, Bemerkungen zum Hebelgesetz in der Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **12**, 1008—1010, 1911.
170. P. Frank, Über den Zusammenhang von kinetischer Energie und transversaler Masse. Phys. Zeitschr. **12**, 1112—1113, 1911.
171. — Eine neue Ableitung für die Dynamik der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **12**, 1114—1115, 1911.
172. J. Ishiwara, Über die elektromagnetischen Impulsgleichungen in der Relativitätstheorie. Proc. Tôkyô math.-phys. Soc. (2) **6**, 164—176, 1911.
173. P. S. Epstein, Über relativistische Statik. Ann. d. Phys. (4) **36**, 779 bis 795, 1911.

174. G. Herglotz, Über die Mechanik des deformierbaren Körpers vom Standpunkte der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. (4) 36, 493—533, 1911.

e) Bücher und Monographien.

175. M. Abraham, Theorie der Elektrizität. II. 2. Aufl. (Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1908.)
176. A. Brill, Vorlesungen zur Einführung in die Mechanik raumerfüllender Massen. (Leipzig u. Berlin, B. G. Tenbner, 1909.)
177. H. A. Lorentz, The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat. (Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1909.)
178. G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. (Stuttgart, F. Enke, 1910.)
179. O. Berg, Das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik. (Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht, 1910.)
180. H. Minkowski, Raum und Zeit. (Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1909.)
181. — Zwei Abhandlungen über die Grundgleichungen der Elektrodynamik. (Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1910.)
182. M. Laue, Das Relativitätsprinzip. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.)
183. M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik. (Leipzig, S. Hirzel, 1910.)
184. A. Müller, Das Problem des absoluten Raumes und seine Beziehung zum allgemeinen Raumproblem. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.)

I. Relativitätstheorie und Anschauungen von Raum und Zeit.

§ 1. Das Prinzip der Relativität.

Die außerordentliche Bedeutung der berühmten Einsteinschen Arbeit [1] besteht, wie mir scheint, darin, daß er sich davon überzeugt hat, daß man die Elektrodynamik ganz frei von der so unzutreffend scheinenden Idee des „absolut ruhenden Äthers" machen kann. An der Spitze seiner Theorie führte Einstein nämlich das sogenannte Prinzip der Relativität ein, welches besagt: Die Naturerscheinungen lassen nicht den Nachweis einer absoluten, sondern nur den einer zu einem Bezugssystem relativen Bewegung der Körper zu. Dieses Prinzip, welches ich hier, um einer Verwechselung der benutzten Bezeichnungen vorzubeugen, als das „eigentliche" Relativitätsprinzip bezeichnen will, scheint bei jeder physikalischen Theorie prinzipiell angenommen werden zu müssen. Denn es ist klar: Will man einen bestimmten physikalischen Zustand der Körper im Raume vollständig beschreiben, so bedarf man hierzu irgendeines

Standpunktes, also eines Bezugssystems; die Wahl dieses Bezugssystems ist indessen eine ganz beliebige. Formuliert man eben diese Auffassung in einem Satze, so gelangt man unmittelbar zum Relativitätsprinzip: „Es gibt im physikalischen Raume eine dreifach unendliche Mannigfaltigkeit gleichberechtigter Bezugssysteme, welche sich gegeneinander bewegen dürfen."

Das Prinzip der Relativität ist nicht eigentlich eine Hypothese. deren Gültigkeit durch Experimente entschieden werden kann, sondern überhaupt ein erkenntnistheoretisch notwendiges Axiom, auf das sich jede physikalische Theorie stützen muß. In der klassischen Mechanik war dieses Prinzip ja selbstverständlich aufrecht erhalten, und man muß es auch für die anderen Gebiete der Physik verlangen. Wenn also z. B. durch einen gewissen optischen oder elektrodynamischen Versuch auf der Erde auch ein Einfluß der durch den Raum erfolgenden Erdbewegung nachgewiesen werden könnte, so würde man dadurch doch nur auf die Existenz eines das Licht vermittelnden Mediums, des Äthers, und auf die relative Geschwindigkeit der Vorrichtungen auf der Erde gegen den Äther schließen müssen, aber keineswegs auf deren absolute Bewegung durch den Raum [1]). Nun war man einer vermuteten Existenz des Äthers gegenüber in einer schwierigen Lage. Alle Versuche, die Relativbewegung der Materie gegenüber dem Äther zu konstatieren, die Michelson-Morleyschen, die Rayleigh-Braceschen, die Trouton-Nobleschen Versuche usw. liefern ein negatives Ergebnis. Auf Grund dieser Tatsachen ging Einstein zur völligen Ablehnung der Äthervorstellung über, worin man gewiß eine große Errungenschaft erblicken darf.

Die Gültigkeit des Relativitätsprinzips erschien zunächst bloß auf den Fall der gleichförmigen Translation beschränkt. Bei einem Schritt der Einstein-Minkowskischen Relativitätstheorie zeigte sich nämlich eine prinzipielle Schwierigkeit, insofern als die Starrheitsbedingungen der Körper bei einer beliebigen Rotationsbewegung nicht widerspruchsfrei aufgestellt werden konnten. Bei den weiteren Entwicklungen der Theorie wurde es aber klar, daß man in der Relativitätstheorie als Grenzfall eines wirklichen Körpers nicht den absolut starren, sondern nur den möglichst wenig deformierbaren Körper erhalten dürfte, also daß es sich überhaupt um ein elastisches Problem handelt. Eng da-

1) Einen solchen Gedanken hat schon H. A. Lorentz ausgesprochen. (Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leipzig, B. G. Teubner, 1906, S. 4.)

mit verknüpft ist der Irrtum, daß die Zentrifugalkräfte, die bei allen Rotationsbewegungen auftreten, ein Maß für die Lage der Rotationsachse und die Größe der Winkelgeschwindigkeit relativ zu einem idealen Standpunkt abgeben. Man muß dabei beachten, daß der Rotationsversuch, rein mechanisch aufgefaßt, ein krasses Gedankenexperiment ist. Wenn man auch daran festhält, daß man nicht imstande wäre, einen Einfluß der Umgebung der rotierenden Körper auf deren Umdrehungen zu konstatieren, so ist das doch keine mit einer gesteigerten Genauigkeit geprüfte Erfahrungstatsache, sondern bis auf den heutigen Tag eine unbewiesene Annahme (vgl. Grünbaum [47]). Wenn man daher trotzdem von einer „absoluten" Unrotation reden will, so wird man damit nichts weiter bezeichnen können, als nur den Zustand des Körpers, in dem die Zentrifugalkräfte nicht auftreten. Natürlich ist darin kein Widerspruch gegen das Relativitätsprinzip zu erblicken.

§ 2. Die Transformationen von Raum und Zeit.

Es seien im Raume zwei Bezugssysteme Σ und Σ' gegeben, welche sich gegeneinander gleichförmig translatorisch bewegen. Wir legen die rechtwinkligen Koordinatenachsen x, y, z bzw. x', y', z' parallel zueinander, und zwar die x- und die x'-Achse beide parallel der Richtung der gegenseitigen Bewegung. Die Raumzeitanschauung der klassischen Mechanik liefert nun eine Transformationsgruppe, welche alle linearen Transformationen der Raumzeitkoordinaten von der Form:

$$x' = x - |\mathfrak{v}|t, \quad y' = y, \quad z' = z \quad t' = t \tag{1}$$

enthält, wo $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit eines Punktes von Σ' in bezug auf Σ bedeutet. Diese Gruppe (1) wird die Gruppe der Galilei-Transformationen genannt (P. Frank [57]).

Die Maxwell-Hertzschen Differentialgleichungen der Elektrodynamik werden ihre Form bei einer Galileitransformation behalten [57]; in diesem Sinne genügen sie dem eigentlichen Relativitätsprinzip. Dieser Theorie widersprachen allerdings die bei bewegten Körpern gewonnenen Erfahrungen, die Fizeauschen, die Wilsonschen, die Eichenwaldschen usw., und die Auffassungen der klassischen Mechanik erschienen einstweilen mit den Tatsachen unvereinbar. Andererseits aber gelang es Lorentz, eine den Erfahrungen entsprechende Elektrodynamik aufzustellen, indem er ein mit dem ruhenden Äther fest verbundenes, universelles Bezugssystem annahm, auf welches die „absoluten" Bewegungen der Elektronen und der ponderablen Körper zu beziehen sind. Leider war es jedoch sehr bedenklich, die Existenz eines solchen hypothetischen Mediums unbedingt anzunehmen, und der erwartete

Einfluß der Erdbewegung durch den Äther wurde dann durch die Michelson-Morleyschen Versuche ziemlich deutlich und entschieden verneint.

Um jedoch seine Theorie des ruhenden Äthers noch einmal vor dieser Schwierigkeit zu retten, führte Lorentz die sogenannte Kontraktionshypothese ein, mittels welcher man das negative Ergebnis des Michelsonschen Versuches wird erklären können. Im Anschluß an die Einführung dieser Hypothese stellte Lorentz noch die folgende Überlegung an: Es war zunächst aus der Annahme des ruhenden Äthers zu folgern, daß das Licht in bezug auf das mit dem Äther fest verbundene System Σ sich mit der allseitig gleichen Geschwindigkeit c fortpflanzt, unabhängig davon, ob es von einer ruhenden oder einer bewegten Quelle emittiert wird. Nun denke man sich ein zweites, mit der Lichtquelle sich bewegendes, System Σ'. Dann kann man leicht beweisen, daß ein zur Bewegungsrichtung (das sei die x-Achse) paralleler, absoluter, d. i. in Σ gemessener Lichtweg l mit dem entsprechenden relativen, d. i. in Σ' gemessenen, l' wegen der eingeführten Kontraktionshypothese folgendermaßen zusammenhängt [1]:

$$l = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(l' + \beta x'), \tag{2}$$

wo $\beta = \frac{|\mathfrak{v}|}{c}$, die auf die Lichtgeschwindigkeit als Einheit bezogene Geschwindigkeit der Lichtquelle ist. Nun dürfte es weiter wahrscheinlich sein, daß einem mitbewegten Beobachter, der in dem System Σ' seine Messungen vornimmt, das Licht auch nach allen Seiten hin mit einer gleichen Geschwindigkeit fortzuschreiten scheint. Bezeichnet man diese Geschwindigkeit mit c', und setzt man den Quotienten aus dem Lichtweg l' und c' gleich t', so kann man schreiben:

$$ct = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(c't' + \beta x'). \tag{3a}$$

Die Zeit t' nannte H. A. Lorentz die „Ortszeit"; sie ist die Zeit, nach welcher mitbewegte Beobachter ihre Uhren stellen sollen. Ferner lassen sich die Raumkoordinaten infolge der Lorentz-Kontraktion miteinander folgendermaßen verknüpfen:

$$x' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(x - c\beta t), \quad y' = y, \quad z' = z. \tag{3b}$$

Die Gesamtheit der Gleichungen (3a) und (3b) gehört zu einer

1) Wegen der ausführlichen Ableitung vgl. z. B. Abrahams Lehrbuch [175] S. 359.

neuen Gruppe der Raumzeittransformationen, welche jetzt als die Lorentz-Transformationen bezeichnet werden.

Es ergibt sich nach (3a, b)

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c'^2 t'^2. \tag{4}$$

Dieser Ausdruck zeigt sich also jeder Lorentz-Transformation gegenüber als eine Invariante.

Die Lorentzsche Theorie wurde auf diese Weise so modifiziert, daß sie nunmehr alle Forderungen der Erfahrung völlig erfüllen kann; nur war es die Hypothese des ruhenden Äthers, an welcher man irgendwie zweifeln durfte. Um nun auch diese ziemlich wenig zugängliche Hypothese noch zu umgehen, verfolgte Einstein den angeführten Weg in gerade umgekehrter Richtung [1]. Er stellte nämlich an die Spitze neben das eigentliche Relativitätsprinzip das Postulat der absoluten Isotropie der Lichtfortpflanzung, d. h. die Annahme, daß sich das Licht im Vakuum nach allen Seiten hin sphärisch fortpflanzt, ganz unabhängig vom Bewegungszustand der Lichtquelle. Zugleich fügte er noch eine andere Forderung hinzu, nämlich die, daß die Lichtgeschwindigkeit denselben Wert haben soll, einerlei, ob sie im relativ zur Quelle ruhenden System Σ' oder im relativ zu ihr bewegten System Σ gemessen wird, also

$$c' = c. \tag{5}$$

Von diesen Voraussetzungen ausgehend, folgerte Einstein mit Notwendigkeit die Lorentz-Transformation (3a, b) mit der Bedingung (5). Bemerkenswert ist dabei, daß die Lorentz-Kontraktion überhaupt durch eine synchrone Messung der Länge nach der Zeitskala t' erhalten werden kann.

Um den Umstand, daß in den Transformationsgleichungen der Raumzeitkoordinaten die Lichtgeschwindigkeit eine besondere Rolle spielt, zu veranschaulichen, kann man sich etwa der folgenden Ableitung von (3a, b) bedienen (J. Ishiwara [42]): Es sei zunächst unter c' die Geschwindigkeit verstanden, mit der ein gewisser kinematischer Vorgang von einem erregenden Zentrum des Systems Σ' aus nach allen Seiten hin fortschreitet. Wir denken uns, daß diese Erregung vom Anfangspunkt O' des Systems Σ' zur Zeit $t' = 0$ ausgehe. Wir betrachten ausschließlich die von O' längs der x'-Achse beiderseits und längs der positiven y'-Achse um eine und dieselbe Länge l' entfernten Punkte A' bzw. B' und C' (Fig. 1). Dann gelangt die letzte Erregung zu diesen Punkten zur gleichen Zeit

$$t' = \frac{l'}{c'} . \tag{6}$$

Wir wollen jetzt den ganzen Verlauf vom System Σ aus betrachten Im Anfangspunkte der Zeit, für den wir in beiden Systemen gemeinsam den Moment wählen wollen, wo die Koordinatenanfangspunkte koinzidieren, sollen die Punkte A', B' und C' von Σ' beim Vorbeigehen mit den Punkten A, B und C von Σ zusammenfallen; zur Zeit t'

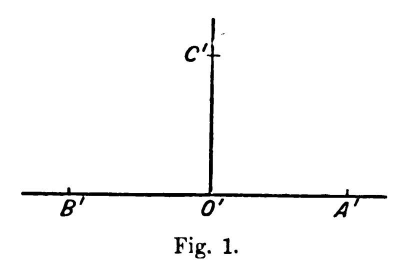


Fig. 1.

fallen sie aber mit den Punkten A_1 bzw. B_1 und C_1 von Σ zusammen (Fig. 2). Dem Beobachter, der sich in Σ befindet, scheint also der Vorgang während der Zeit t' vom Koordinatenanfangspunkte bis zu den Punkten A_1, B_1 und C_1 fortzuschreiten. Wir nehmen weiter die Geschwindigkeiten nach den genannten drei Richtungen allgemein als verschieden an und bezeichnen sie mit c_1 bzw. c_2 und c_3. Dem-

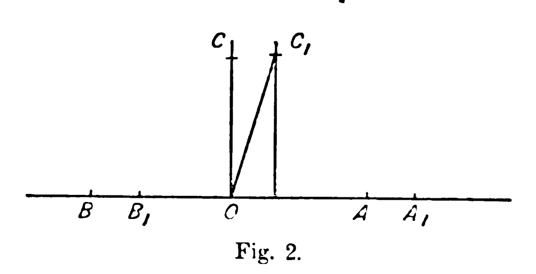


Fig. 2.

entsprechend sollen zwei Geschehnisse, die sich in Σ' gleichzeitig ereignen, dem Beobachter in Σ allgemein nicht gleichzeitig erscheinen. Wir müssen daher auch die Zeitmomente, in denen der Vorgang zu den Punkten A_1, B_1 und C_1 gelangt, als voneinander verschieden ansehen; wir bezeichnen sie mit t_1 bzw. t_2 und t_3. Die Entfernungen OA_1, OB_1 und OC_1 sind dann in bezug auf das System Σ gleich $c_1 t_1$ bzw. $c_2 t_2$ und $c_3 t_3$.

Andererseits sehen wir, daß die Entfernungen OA und OB in bezug auf Σ einander gleich sind; denn sie liegen beide auf der x-Achse und entsprechen einer und derselben Länge l' von Σ'. Nennen wir sie l, so finden wir leicht, daß OA_1 und OB_1 $l + |\mathfrak{v}|t_1$ bzw. $l - |\mathfrak{v}|t_2$ betragen. Bezeichnen wir weiter die Entfernung OC mit l_1, so erkennen wir auch, daß OC_1 $\sqrt{l_1{}^2 + \mathfrak{v}^2 t_3{}^2}$ beträgt. Setzen wir diese Werte von OA_1, OB_1 und OC_1 den oben ermittelten gleich, so erhalten wir die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= \frac{l}{c_1 - |\mathfrak{v}|}, & OA_1 &= x_1 = \frac{c_1 l}{c_1 - |\mathfrak{v}|}; \\ t_2 &= \frac{l}{c_2 + |\mathfrak{v}|}, & OB_1 &= -x_2 = \frac{c_2 l}{c_2 + |\mathfrak{v}|}; \\ t_3 &= \frac{l_1}{\sqrt{c_3{}^2 - \mathfrak{v}^2}}, & OC_1 &= \sqrt{y^2 + \mathfrak{v}^2 t_3{}^2} = \sqrt{l_1{}^2 + \mathfrak{v}^2 t_3{}^2} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Hier sind x_1 und x_2 die x-Koordinaten von A_1 bzw. B_1, und y ist die y-Koordinate von C_1. Dabei ist speziell angenommen worden, daß C', und also auch C_1, auf der xy-Ebene liegt. Da die y- und die z-Achse in bezug auf den Raum gleichwertig sind, dürfen wir ebensogut z statt y schreiben.

Wir wollen nun statt der Gleichung (6) die folgenden ihr äquivalenten drei Gleichungen schreiben, indem wir eben die x-Koordinaten von A' und B' durch x'_1 bzw. x'_2 und die y-Koordinate von C' durch y' ausdrücken:

$$t' = \frac{x'_1}{c'}, \qquad t' = -\frac{x'_2}{c'}, \qquad t' = \frac{y'}{c'}. \quad (8)$$

Wir fassen die gestrichenen Raum- und Zeitkoordinaten als Funktionen der ungestrichenen auf und fügen ihre Argumente bei. So wird:

$$\left.\begin{aligned} t'(x_1, 0, 0, t_1) &= \frac{1}{c'} x'_1 (x_1, 0, 0, t_1), \\ t'(x_2, 0, 0, t_2) &= \frac{1}{c'} x'_2 (x_2, 0, 0, t_2), \\ t'(|\mathfrak{v}|t_3, y, 0, t_3) &= \frac{1}{c'} y' (|\mathfrak{v}|t_3, y, 0, t_3). \end{aligned}\right\} \quad (8')$$

Wir substituieren für x_1, x_2, y, t_1, t_2, t_3 ihre Werte aus Gleichung (7). Wählen wir weiter l' und folglich l und l_1 unendlich klein, so erhalten wir mit Rücksicht darauf, daß alle Seiten der Gleichungen (8') noch untereinander gleich sind,

$$\frac{c_1 l}{c_1 - |\mathfrak{v}|} \frac{\partial t'}{\partial x} + \frac{l}{c_1 - |\mathfrak{v}|} \frac{\partial t'}{\partial t} = \frac{1}{c'} \frac{c_1 l}{c_1 - |\mathfrak{v}|} \frac{\partial x'}{\partial x} + \frac{1}{c'} \frac{l}{c_1 - |\mathfrak{v}|} \frac{\partial x'}{\partial t} =$$

$$= -\frac{c_2 l}{c_2+|\mathfrak{v}|}\frac{\partial t'}{\partial x} + \frac{l}{c_2+|\mathfrak{v}|}\frac{\partial t'}{\partial t} = \frac{1}{c'}\frac{c_2 l}{c_2+|\mathfrak{v}|}\frac{\partial x'}{\partial x} - \frac{1}{c'}\frac{l}{c_2+|\mathfrak{v}|}\frac{\partial x'}{\partial t} =$$

$$= \frac{\mathfrak{v}\, l_1}{\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}\frac{\partial t'}{\partial x} + l_1\frac{\partial t'}{\partial y} + \frac{l_1}{\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}\frac{\partial t'}{\partial t} =$$

$$= \frac{1}{c'}\frac{|\mathfrak{v}|\, l_1}{\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}\frac{\partial y'}{\partial x} + \frac{l_1}{c'}\frac{\partial y'}{\partial y} + \frac{1}{c'}\frac{l_1}{\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}\frac{\partial y'}{\partial t}. \tag{9}$$

Von den Differentialquotienten müssen aber $\frac{\partial t'}{\partial y}$, $\frac{\partial y'}{\partial x}$ und $\frac{\partial y'}{\partial t}$ verschwinden, wie leicht bewiesen werden kann. Es folgt also aus Gleichung (9):

$$\frac{\frac{\partial t'}{\partial x}}{2|\mathfrak{v}|-(c_1-c_2)} = -\frac{\frac{\partial t'}{\partial t}}{2c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)} = -\frac{\frac{\partial x'}{\partial x}}{c'(c_1+c_2)} =$$

$$= \frac{\frac{\partial x'}{\partial t}}{c'|\mathfrak{v}|(c_1+c_2)} = -\frac{\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}\cdot\frac{\partial y'}{\partial y}}{2c'\{c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)-\mathfrak{v}^2\}}. \tag{10}$$

Durch Differentiation nach x bzw. y und t ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 t'}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 t'}{\partial x\,\partial t} = \frac{\partial^2 x'}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 x'}{\partial x\,\partial t} = \frac{\partial^2 y'}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 t'}{\partial t^2} = 0.$$

Hieraus kann man erhalten:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \alpha_{11}x + \alpha_{14}t,\\ y' &= \alpha_{22}y,\\ t' &= \alpha_{41}x + \alpha_{44}t, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wo α_{11}, α_{14}, α_{22}, α_{41}, α_{44} Konstanten sind. Setzt man diese Ausdrücke von x', y' und t' in (10) ein, so findet man zwischen den Konstanten die Beziehungen:

$$\frac{\alpha_{41}}{2|\mathfrak{v}|-(c_1-c_2)} = -\frac{\alpha_{44}}{2c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)} = -\frac{\alpha_{11}}{c'(c_1+c_2)} =$$

$$= \frac{\alpha_{14}}{c'|\mathfrak{v}|(c_1+c_2)} = -\frac{\alpha_{22}\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}{2c'\{c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)-\mathfrak{v}^2\}}.$$

Deswegen wird die Transformation (11):

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{\alpha_{22}(c_1+c_2)\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}}{2\{c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)-\mathfrak{v}^2\}}(x-|\mathfrak{v}|t),\\ y' &= \alpha_{22}y,\\ t' &= \frac{\alpha_{22}\sqrt{c_3^2-\mathfrak{v}^2}\{2c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)\}}{2c'\{c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)-\mathfrak{v}^2\}}\left\{t-\frac{2|\mathfrak{v}|-(c_1-c_2)}{2c_1c_2+|\mathfrak{v}|(c_1-c_2)}x\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für die z-Koordinate gilt offenbar eine ähnliche Gleichung wie für y. Es ist zu beachten, daß wir bei Ableitung dieser Gleichungen von keinerlei physikalischem Satze Gebrauch gemacht haben. Diese Transformation ist also als die allgemeine kinematische Transformation zu bezeichnen.

Wir nehmen nun an, daß es in der Natur einen speziellen Vorgang gibt, der in allen gleichberechtigten Systemen immer mit einer endlichen, allseitig gleichen Geschwindigkeit forteilt. Bezeichnen wir die Geschwindigkeit dieses Vorganges in bezug auf Σ bzw. Σ' mit c bzw. c', so müssen die Gleichungen (12) erfüllt werden, wenn wir

$$c_1 = c_2 = c_3 = c$$

setzen. Es ist übrigens mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt worden, daß ein starrer Maßstab, wenn er längs seiner Längsrichtung keine Bewegung ausführt, seine Länge unverändert behält. Dann muß sein:

$$\alpha_{22} = 1.$$

Mit diesen Festsetzungen nehmen die Gleichungen (12) genau dieselbe Form an wie Gleichungen (3a, b). Eine Vergleichung mit den physikalischen Tatsachen wird endlich ergeben, daß c und c' die Geschwindigkeiten der elektromagnetischen Erregung sein müssen. Man ersieht hieraus, daß auf diese letzte Tatsache sich die Lorentz-Transformation überhaupt stützt. In der klassischen Mechanik verlangt man an Stelle der Existenz einer solchen endlichen Geschwindigkeit c, daß eine unendlich große Geschwindigkeit auf sich selbst transformiert wird. Die Substitution $c = \infty$ liefert in der Tat die Galilei-Transformation (1).

Die obige Ableitung der Lorentz-Transformation ist einem mathematischen Problem äquivalent, welches N. Umow [22] folgendermaßen formuliert hat: Es sei eine Transformationsgruppe gesucht, welche die Invarianz der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} = \nabla^2 \varphi \quad (13)$$

[1]

zur Folge hat. Hierbei soll l wieder den Lichtweg ct bedeuten. Durch Beschäftigung mit diesem Problem konnte Umow die Lorentz-Transformation ableiten.

Wegen der Wichtigkeit der Lorentz-Transformation sei hier noch die von W. v. Ignatowsky [24 u. 25] angegebene, interessante De-

1) Es bedeutet: $\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$.

duktion erwähnt: Ignatowsky stellte zunächst zwischen den Raumzeitkoordinaten von Σ und Σ' die Funktionalbeziehungen auf:

$$x' = \varphi(x, l, \beta), \qquad l' = \psi(x, l, \beta), \tag{14a}$$

und umgekehrt:

$$x = \varphi(x', l', \beta'), \qquad t = \psi(x', l', \beta'). \tag{14b}$$

Das Auftreten derselben Funktionen φ und ψ in Gleichung (14a) und (14b) folgt aus der Gleichwertigkeit der beiden Systeme. Als Parameter kommen dabei y, z bzw. y' z' nicht vor, weil von vornherein $y = y'$, $z = z'$ angenommen werden soll. Als eine feststehende physikalische Tatsache sei hier berücksichtigt, daß die Lichtgeschwindigkeit jeder Raumzeittransformation gegenüber immer auf sich selbst transformiert wird; dementsprechend ist es bequem, statt der gewöhnlichen Zeitskala eine solche einzuführen, nach der die Lichtgeschwindigkeit gleich 1 ermittelt wird. Die Zeitvariabeln sind dann numerisch gleich den vom Lichte inzwischen zurückgelegten Weglängen l und l'. Ferner sind β und β' Parameter, die von der relativen Bewegung der beiden Systeme abhängig sind[1]).

Bildet man nun das vollständige Differential von Gleichung (14a, b), so ergibt sich

$$dx' = \alpha_{11}\, dx + \alpha_{14}\, dl, \qquad dl' = \alpha_{41}\, dx + \alpha_{44}\, dl \tag{15a}$$

und

$$dx = \alpha'_{11}\, dx' + \alpha'_{14}\, dl', \qquad dl = \alpha'_{41}\, dx' + \alpha'_{44}\, dl'. \tag{15b}$$

α_{11}, α_{14}, α_{41}, α_{44}, α'_{11} usw. bedeuten die betreffenden partiellen Differentialquotienten; diese genügen also den Gleichungen:

$$\alpha'_{11} = \frac{\alpha_{44}}{D}, \quad \alpha'_{14} = -\frac{\alpha_{14}}{D}, \quad \alpha'_{41} = -\frac{\alpha_{41}}{D}, \quad \alpha'_{44} = \frac{\alpha_{11}}{D}, \tag{16}$$

wo

$$D = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{41} \\ \alpha_{14} & \alpha_{44} \end{vmatrix} = (\alpha_{11}\alpha_{44} - \alpha_{41}\alpha_{14}). \tag{17}$$

gesetzt wird.

Versteht man insbesondere unter dx und dx' die entsprechenden Längen von Σ bzw. Σ', so muß nach Gleichung (15a) und (15b)

$$dx' = \alpha_{11}\, dx, \qquad dx = \alpha'_{11}\, dx' \tag{18}$$

sein. Dabei muß man beachten, daß in der ersten Gleichung von (18) $l = \text{const}$, in der zweiten aber $l' = \text{const}$ vorausgesetzt ist. Die beiden Gleichungen (18) sagen also aus, daß der Beobachter in Σ eine in Σ' synchron gemessene Länge dx α_{11}-fach verlängert, der Beobachter in Σ dagegen eine in Σ' synchron gemessene Länge dx' α'_{11}-fach ver-

1) Im Original sind die gewöhnlichen Zeiten und Geschwindigkeiten anstatt l, l' und β, β' gesetzt.

längert beurteilt. Da aber beide Systeme gleichberechtigt sind, so muß für beide Beobachter die Verlängerung dieselbe sein. Es ist daher zu fordern:

$$\alpha_{11} = \alpha'_{11}. \tag{19}$$

Stellt man eine ganz ähnliche Überlegung bezüglich der in beiden Systemen einander entsprechenden Zeitdauern an, so kann man leicht schließen:

$$\alpha_{44} = \alpha'_{44}. \tag{20}$$

Aus Gleichungen (16), (19), (20) folgt dann sofort:

$$\alpha_{11} = \alpha_{44}. \tag{21}$$

Es läßt sich noch auf Grund von Gleichung (15a) erweisen, daß zwischen den entsprechenden Geschwindigkeiten $\frac{dx'}{dl'}$ und $\frac{dx}{dl}$ eines kinematischen Vorganges die Beziehung besteht:

$$\frac{dx'}{dl'} = \frac{\alpha_{11}\frac{dx}{dl} + \alpha_{14}}{\alpha_{41}\frac{dx}{dl} + \alpha_{44}}. \tag{22}$$

Betrachten wir einen in Σ' ruhenden Punkt, so ist dafür $\frac{dx'}{dl'} = 0$ zu setzen. Ist β die auf die Lichtgeschwindigkeit als Einheit bezogene Relativgeschwindigkeit des Systems Σ' gegen Σ, so wird hier $\frac{dx}{dl} = \beta$. Um dies zu erfüllen, muß man in Gleichung (22) setzen:

$$\alpha_{11}\beta = -\alpha_{14}. \tag{23}$$

Indem wir weiter einen in Σ ruhenden Punkt ins Auge fassen, können wir ebenso die Bedingung folgern

$$\alpha_{44}\beta' = -\alpha_{14}. \tag{24}$$

Hier ist β' die Relativgeschwindigkeit des Systems Σ gegen Σ'. Aus Gleichungen (21), (23) und (24) folgert man also:

$$\beta = \beta'. \tag{25}$$

Infolge der Gleichungen (21) und (23) nehmen die Gleichungen (15a) die Gestalt

$$dx' = \alpha_{11}\,dx - \alpha_{11}\beta\,dl, \qquad dl' = \alpha_{41}\,dx + \alpha_{11}\,dl \tag{15a'}$$

an.

Um die noch unbestimmt bleibenden Koeffizienten α_{11} und α_{41} zu finden, kann man nach Ignatowsky folgendermaßen verfahren: Es werde neben den beiden Systemen Σ und Σ' ein drittes ebenso parallel zu Σ' bewegtes Bezugssystem Σ'' eingeführt, dessen Geschwindigkeit

in bezug auf Σ gleich β_2 ist. Die Geschwindigkeit von Σ', von Σ'' aus gemessen, sei β_1. Für das Paar Σ'', Σ' soll Σ'' dieselbe Rolle spielen wie Σ für das Paar Σ, Σ'. Dann wird in Analogie mit Gleichung (15a′) die Beziehung

$$dx' = \alpha_{11}^{(1)} dx'' - \alpha_{11}^{(1)} \beta_1 dl'', \qquad dl' = \alpha_{41}^{(1)} dx'' + \alpha_{11}^{(1)} dl''. \qquad (26a)$$

bestehen.

Für das Paar Σ, Σ'' gilt auch:

$$dx'' = \alpha_{11}^{(2)} dx - \alpha_{11}^{(2)} \beta_2 dl, \qquad dl'' = \alpha_{41}^{(2)} dx + \alpha_{11}^{(2)} dl. \qquad (26b)$$

Die Gleichungen, die man durch Elimination von dx'' und dl'' zwischen Gleichung (26a) und (26b) erhält, müssen mit Gleichung (15a′) identisch sein. Darum existieren die Beziehungen:

$$\alpha_{11} = \alpha_{11}^{(1)} (\alpha_{11}^{(2)} - \beta_1 \alpha_{41}^{(2)}), \qquad \beta \alpha_{11} = \alpha_{11}^{(1)} \alpha_{11}^{(2)} (\beta_1 + \beta_2),$$
$$\alpha_{41} = \alpha_{41}^{(1)} \alpha_{11}^{(2)} + \alpha_{11}^{(1)} \alpha_{41}^{(2)}, \qquad \alpha_{11} = \alpha_{11}^{(2)} (\alpha_{11}^{(1)} - \beta_2 \alpha_{41}^{(1)}),$$

aus denen man leicht die symmetrische Beziehung

$$\frac{\alpha_{41}}{\alpha_{11}\beta} = \frac{\alpha_{41}^{(1)}}{\alpha_{11}^{(1)}\beta_1} = \frac{\alpha_{41}^{(2)}}{\alpha_{11}^{(2)}\beta_2}. \qquad (27)$$

herleiten kann.

Da hier in jedem Bruch nur voneinander unabhängige Größen stehen, so geht hieraus hervor, daß jeder Bruch eine universelle Konstante sein muß, die gleich $-h$ gesetzt wird. Demgemäß wird

$$\alpha_{41} = -\alpha_{11} \beta h, \qquad (28)$$

und folglich mit Rücksicht auf Gleichung (16)

$$\alpha_{11} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2 h}}. \qquad (29)$$

Man kann hiernach alle Koeffizienten in Gleichung (15a, b) mit Hilfe der Parameter β und der universellen Konstanten h ausdrücken. Durch Integration von Gleichung (15a, b), und zwar bei passender Wahl der Anfangsbedingungen, ergibt sich dann eine endliche Form der Transformationsformeln. Man wird nun einsehen, daß die so erhaltene Transformation sich sogleich mit der Lorentz-Transformation identifizieren läßt, wenn man noch

$$h = 1 \qquad (30)$$

setzt. Der Ansatz (30) folgt aber unmittelbar etwa aus der als wahrscheinlich zu postulierenden Bedingung (4)[1].

---

1) Die Bedingung (4) ist allerdings nicht aus reinen Erfahrungen, z. B. nicht aus der Verkürzung eines bewegten starren Maßstabes allein, zu folgern, weil man im letzteren Falle vorläufig schon der Kenntnisse über die Starrheit des Körpers bedarf. Vgl. Bemerkung am Ende dieses Berichts.

Die allgemeinste lineare homogene Gruppe der Raumzeittransformationen wurde noch ausführlich von P. **Frank** und H. **Rothe** [35] untersucht. Diese Forscher bewiesen dabei zunächst, daß in jeder endlichen linearen homogenen Transformation nur dann zwei ausgezeichnete Geschwindigkeiten c_1 und c_2, die immer auf sich transformiert werden, existieren, wenn die Geschwindigkeit Null keine solche sein soll. Ferner legten sie die Annahme fest, daß die Kontraktion, die die Längen vermöge der Bewegung erfahren, nicht vom Vorzeichen, sondern nur vom Betrage der Geschwindigkeit abhängig sei. Es ergaben sich unter diesen Festsetzungen drei Unterfälle, welche folgendermaßen charakterisiert werden können:

1. $c_1 = \infty$, $c_2 = \infty$; 2. $c_1 = -c_2 = c$; 3. $c_1 = c$, $c_2 = \infty$.

Der erste dieser Unterfälle ergibt die Gruppe der **Galilei**-Transformationen, der zweite die der **Lorentz**-Transformationen. Bei dem dritten Unterfalle, welchen **Frank** und **Rothe** die **Doppler**-Transformation nannten, hat die Lichtgeschwindigkeit c in allen Systemen bei Fortpflanzung nach der positiven x-Richtung, längs welcher die Systeme sich gegeneinander bewegen, denselben Wert, aber nicht bei Fortpflanzung nach der negativen x-Achse. Diesem Verhalten entspricht allerdings kaum eine verständliche physikalische Interpretation.

Die zunächst etwas sonderbar erscheinende **Lorentz**-Transformation erhielt durch H. **Minkowski** [3] eine wichtige geometrische Interpretation und zugleich eine große mathematische Eleganz. **Minkowski** führte eine imaginäre Variable u und einen imaginären Winkel ψ ein durch die Beziehungen:

$$u = ict = il, \qquad \operatorname{tg}\psi = i\frac{|\mathfrak{v}|}{c} = i\beta. \tag{31}$$

Die entsprechende gestrichene Zeitvariable u' ist gegeben durch

$$u' = ic't' = il'. \tag{31'}$$

Die Transformationsgleichungen (3a, b) nehmen dann die Form

$$x' = x\cos\psi + u\sin\psi,\quad y' = y,\quad z' = z,\quad u' = -x\sin\psi + l\cos\psi. \tag{32}$$

an.

Wenn man x und u als zwei gewöhnliche reelle Koordinaten in einer Ebene und auch ψ als einen reellen Winkel ansieht, so sagen die Beziehungen in Gleichung (32) aus, daß das Koordinatensystem x', u' aus dem System x, u durch Drehung um den Winkel ψ hervorgeht. Gerade auf Grund dieser Relation stellte **Minkowski** die Zeitvariable u als die vierte Koordinate völlig den drei Raumkoordinaten gleich und bezeichnete die Gesamtheit der Mannigfaltigkeit x, y, z, u als die „Welt". Die **Lorentz-Transformation** (3a, b) ist dann nichts

anderes als eine Drehung des Achsenkreuzes in der xu-Ebene der Welt um einen imaginären Winkel.

Die Einführung des vierdimensionalen Weltraumes zur Beschreibung physikalischer Vorgänge ist besonders interessant in mathematischer Hinsicht. Die Bewegung eines materiellen Punktes wird dann immer durch eine Kurve in der Welt, eine „Weltlinie", dargestellt. Die gleichförmige translatorische Bewegung mit der Geschwindigkeit q bestimmt z. B. eine Gerade, die gegen die u-Achse um den Winkel $\operatorname{arctg} i \frac{|\mathfrak{q}|}{c}$ geneigt ist.

§ 3. Die Anschauungen von Raum und Zeit.

Wir haben jetzt in der Physik zweierlei Raumzeittransformationsgruppen kennen gelernt, die durch die Namen „Galilei" und „Lorentz" gekennzeichnet sind. Wäre nun, wie es auf den ersten Blick erscheint, die erstere für die mechanischen und die letztere für die elektrodynamischen Erscheinungen gültig, so müßte durch Kombination beider Transformationsgruppen eine Zeitachse ausgezeichnet sein, also sich eine absolute Bewegung erkennen lassen (W. Wien [5]). Aber das widerspricht dem Relativitätsprinzip. Es kann daher in der Natur nur eine Art Raumzeittransformationsgruppe geben.

Wenn nun nicht die Galilei-, sondern die Lorentz-Transformationen der Wahrheit der physikalischen Welt entsprechen sollen, so liefern diese uns ganz andere Anschauungen von Raum und Zeit als die bisher vertretenen. Sie sind sämtlich in der Geometrie der Minkowskischen vierdimensionalen Welt enthalten; dabei kann man noch bequem die euklidische Geometrie mit den reellen Koordinaten x, y, z und der imaginären Koordinate u durch die nichteuklidische Geometrie mit den reellen Koordinaten x, y, z, l ersetzen (F. Klein [33]). Ich möchte mich hier aber nicht mit diesen mathematischen Problemen beschäftigen, sondern ich will mich damit begnügen, auf einige aus den Transformationsgleichungen (3a, b) unmittelbar folgende wesentliche Ergebnisse hinzuweisen.

a) Der Länge $\triangle x'$, welche ein mitbewegter Beobachter an ihr synchron abliest, entspricht die Länge:

$$\triangle x = \frac{\triangle x'}{\sqrt{1-\beta^2}}. \qquad (33\,\text{a})$$

Mißt dagegen ein Beobachter die Länge eines bewegten Maßstabes an ihr synchron und erhält den Betrag $\triangle x$, so entspricht ihm der Betrag im mitbewegten System:

$$\triangle x' = \frac{\triangle x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \qquad (33\,\mathrm{b})$$

Bei einer synchronen Messung der Länge des bewegten Körpers entsteht also die Lorentz-Kontraktion und deswegen wird z. B. eine bewegte Kugel als ein Heaviside-Ellipsoid erscheinen. Diese Kontraktion ist zwar, nach der Auffassung von Minkowski [3], nicht etwa als Folge von Widerständen des äußeren fremden Mediums oder von molekularen Wirkungen, sondern rein als „Begleitumstand des Bewegungsumstandes" zu denken. Aber zugleich muß man (mit Einstein [153]) zugeben, daß sie für einen nicht mitbewegten Beobachter wirklich (nicht „rein subjektiv") existiert, so daß sie prinzipiell durch physikalische Mittel nachgewiesen werden könnte.

b) Die auf Ruhe transformierte Länge einer Strecke, die zur Bewegungsrichtung beliebig geneigt ist, findet man folgendermaßen: Es möge ein Stab sich in einem System Σ mit der konstanten Geschwindigkeit $|\mathfrak{v}| = c\beta$ bewegen. Die Entfernung $P_1 P_2$ zweier Punkte P_1 und P_2, an denen der Beobachter im mitbewegten System Σ' bei synchroner Messung im Moment t' die beiden Endpunkte A und B des Stabes findet, sei in Σ' der Größe und der Richtung nach durch den Vektor $\mathfrak{r}'$, in Σ aber durch den Vektor $\mathfrak{r}_1$ ausgedrückt. Dann hängen die longitudinalen, d. h. der Bewegungsrichtung parallelen, Komponenten $\mathfrak{r}'_{\mathfrak{v}}$ und $\mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}}$ der beiden Vektoren miteinander nach Gleichung (33a) durch die Beziehung

$$\mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}} \sqrt{1-\beta^2} = \mathfrak{r}'_{\mathfrak{v}} \qquad (34\,\mathrm{a})$$

zusammen.

Die transversalen Komponenten stimmen dagegen miteinander überein:

$$\mathfrak{r}_{1\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{r}'_{\bar{\mathfrak{v}}}. \qquad (34\,\mathrm{b})$$

Aus den beiden vorstehenden Beziehungen folgt daher im allgemeinen:

$$\mathfrak{r}'^2 = \mathfrak{r}_1{}^2 - \beta^2 \mathfrak{r}^2_{1\mathfrak{v}}. \qquad (34\,\mathrm{c})$$

Nun soll einem und demselben Moment t' des gestrichenen Systems Σ' im Raumpunkt P_1 die Zeit t des ungestrichenen Systems Σ, dagegen im Raumpunkt P_2 die Zeit t_1 des Systems Σ entsprechen. Die Zeitdifferenz $t_1 - t$ beträgt nach Gleichung (3a), da die beiden Punkte P_1 und P_2 längs der Bewegungsrichtung um die Strecke $\mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}}$ voneinander entfernt sind,

$$t_1 - t = \frac{\beta}{c} \mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}} = \frac{1}{c_2} (\mathfrak{v}\mathfrak{r}_1), \qquad (35)$$

wo $\mathfrak{v}$ den Geschwindigkeitsvektor bedeutet. Hieraus geht hervor, daß

der Punkt P_3, in dem sich der Endpunkt B des Stabes im Moment t befand, vom Punkte P_2 um die Strecke:

$$\overrightarrow{P_3 P_2} = \mathfrak{v}(t_1 - t) = \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{r}_1)$$

entfernt sein muß (vgl. Fig. 3). Der ruhende Beobachter mißt daher

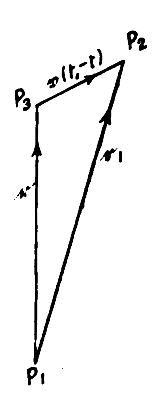


Fig. 3.

die Länge des Stabes bei synchroner Messung im Moment t gleich der Strecke $P_1 P_3$, welche durch den Vektor:

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \overrightarrow{P_3 P_2} = \mathfrak{r}_1 - \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{r}_1) \tag{36}$$

gegeben wird. Bildet man von diesem letzten Vektor $\mathfrak{r}$ die Komponente nach der Richtung $\mathfrak{v}$, so erhält man:

$$\mathfrak{r}_\mathfrak{v} = \mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}} - \frac{|\mathfrak{v}|}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{r}_1) = \mathfrak{r}_{1\mathfrak{v}}(1 - \beta^2). \tag{37}$$

Aus Gleichung (36) und (37) folgt dann

$$\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{r} + \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{r})}{c^2(1-\beta)^2}. \tag{38}$$

Setzt man schließlich diesen Wert von $\mathfrak{r}_1$ in Gleichung (34) ein, so findet man zwischen den Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ die Beziehung:

$$\mathfrak{r}'^2 = \mathfrak{r}^2 + \frac{\beta^2}{1-\beta^2}\mathfrak{r}^2_\mathfrak{v}. \tag{39}$$

$\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ sind die Strecken, welche die Beobachter in Σ bzw. Σ' für die Länge des Stabes bei synchroner Messung im Moment t bzw. t' erhalten.

c) Zwischen den beiden in einem bestimmten Punkte des bewegten

Systems Σ' herrschenden entsprechenden Zeitintervallen $\triangle t$ und $\triangle t'$ besteht die Beziehung:

$$c \triangle t = \frac{c' \triangle t'}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{40}$$

Hier entsteht die fundamentale Frage: Wie sollen wir die Uhren in verschiedenen Systemen einrichten? Dafür stellte Einstein die Forderung (Gleichung (5)) auf, nach welcher $\triangle t = \frac{\triangle t'}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ist, während Abraham [175] demgegenüber auf die Möglichkeit hinwies, daß man wahrscheinlich die Unabhängigkeit des Ganges einer Uhr von ihrer Bewegung d. h. $\triangle t = \triangle t'$ postulieren kann. Hätte man zuerst der Uhr noch nicht irgendwelche substantielle Einrichtung vorgeschrieben, und wollte man diese ausschließlich nach der gestellten Forderung aufstellen, so scheint der Zwiespalt zwischen den beiden Möglichkeiten sich einfach auf die Definition zu beziehen. Bedient man sich aber als einer Uhr eines Vorganges, den man als rein periodisch ermitteln soll, — und zwar könnte man alle fremden Ursachen, die den Gang der Uhr bei Bewegung irgendwie beeinflussen würden, vollkommen ausschließen, — so könnte erst eine experimentelle Entscheidung der Frage möglich sein.

d) Der Begriff der „Gleichzeitigkeit" ist ein relativer. Die Ereignisse, welche in verschiedenen Punkten eines Systems gleichzeitig eintreten, erscheinen einem bewegten Beobachter nicht mehr allgemein gleichzeitig. Man denke sich z. B. zwei zu gleicher Zeit t' in Punkten x'_1 bzw. x'_2 des Systems Σ' stattfindende Ereignisse. Vom Beobachter in Σ aus gemessen, beträgt die Entfernung $x_2 - x_1$ und die Zeitdifferenz der Ereignisse nach Gleichung (35)

$$t_2 - t_1 = \frac{\beta}{c}(x_2 - x_1).$$

Daraus sieht man, daß, wenn völlig äquivalente Ereignisse in mehreren Punkten von Σ' gleichzeitig geschehen, es dem Beobachter in Σ erscheint, als ob sie längs der x-Achse mit einer Überlichtgeschwindigkeit

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{c}{\beta} \tag{41}$$

fortschreiten würden (W. v. Ignatowsky [24]).

e) Man kann das Additionstheorem der Geschwindigkeit aus den Transformationsgleichungen (3a, b) durch totale Differentiation der Koordinaten nach der Zeit erhalten, wie es schon in Gleichung (22)

geschieht. Bezeichnet man die auf die Lichtgeschwindigkeit als Einheit bezogenen Geschwindigkeiten in Σ und Σ' mit den Vektoren $\mathfrak{q}$ bzw. $\mathfrak{q}'$, so lauten die Gleichungen für die Komponenten:

$$\mathfrak{q}_x = \frac{\mathfrak{q}'_x + \beta}{1 + \beta \mathfrak{q}'_x}, \quad \mathfrak{q}_y = \frac{\mathfrak{q}'_y \sqrt{1-\beta^2}}{1 + \beta \mathfrak{q}'_x}, \quad \mathfrak{q}_z = \frac{\mathfrak{q}'_z \sqrt{1-\beta^2}}{1 + \beta \mathfrak{q}'_x}. \tag{42a}$$

Für die resultierenden Geschwindigkeiten $|\mathfrak{q}|$ und $|\mathfrak{q}'|$ ergibt sich noch die Beziehung:

$$|\mathfrak{q}|^2 = \frac{|\mathfrak{q}'|^2 + \beta^2 + 2\beta|\mathfrak{q}'|\cos\alpha - (\beta|\mathfrak{q}'|\sin\alpha)^2}{(1 + |\mathfrak{q}'|\beta\cos\alpha)^2}, \tag{42b}$$

wo

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\mathfrak{q}'^2_y + \mathfrak{q}'^2_z}}{\mathfrak{q}'_x} = \operatorname{arctg} \frac{\mathfrak{q}'_{\mathfrak{v}}}{\mathfrak{q}'_{\mathfrak{v}}} \tag{43}$$

der Winkel zwischen den Geschwindigkeiten $|\mathfrak{q}'|$ und β ist.

Faßt man die Lorentz-Raumzeittransformation als eine Raumzeitdrehung in der Minkowskischen Welt auf, so kann man an Stelle der Geschwindigkeiten β, $|\mathfrak{q}'|$ und $|\mathfrak{q}|$ die Drehungswinkel ψ_1, ψ_2 und ψ durch

$$i\beta = \operatorname{tg}\psi_1, \quad i|\mathfrak{q}'| = \operatorname{tg}\psi_2, \quad i|\mathfrak{q}| = \operatorname{tg}\psi \tag{44}$$

einführen. Die Gleichung (42b) wird dadurch übergeführt in die Gleichung

$$\cos\psi = \cos\psi_1 \cos\psi_2 - \sin\psi_1 \sin\psi_2 \cos\alpha, \tag{45}$$

die dem Cosinussatz der sphärischen Trigonometrie formal äquivalent ist. Die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten geht also nach den Formeln der sphärischen Trigonometrie mit imaginären Seiten vor sich (A. Sommerfeld [4]). Es kann auch, wie gesagt, der letzten Formel vom sphärischen Dreieck die vom Lobatschefskijschen Dreieck gegenübergestellt werden (V. Varičak [15]):

$$ch u = ch u_1 \, ch u_2 + sh u_1 \, sh u_2 \cos\alpha, \tag{45'}$$

und diese wird genau in gleicher Weise wie Gleichung (45) relativkinematisch interpretiert.

Aus dem Vorstehenden folgt: Zwei Translationen gleicher Richtung sind immer vertauschbar; dasselbe gilt aber nicht mehr von zwei Translationen verschiedener Richtung, ebensowenig wie von zwei Drehungen in verschiedenen Ebenen. Es folgt weiter: Zwei Unterlichtgeschwindigkeiten addiert geben immer eine Unterlichtgeschwindigkeit; die Lichtgeschwindigkeit mit der Unterlichtgeschwindigkeit addiert, bleibt unverändert.

f) Die Transformationsformeln für den Beschleunigungsvektor $\dot{\mathfrak{q}}$ ergeben sich aus Gleichung (42a) durch nochmalige Differentiation nach der Zeit t:

$$\dot{q}_x = \left(\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1+\beta q'_x}\right)^3 \dot{q}'_x, \quad \dot{q}_y = \frac{1-\beta^2}{(1+\beta q'_x)^2}\left(\dot{q}'_y - \frac{\beta q'_y \dot{q}'_x}{1+\beta q'_x}\right),$$
$$\dot{q}_z = \frac{1-\beta^2}{(1+\beta q'_x)^2}\left(\dot{q}'_z - \frac{\beta q'_z \dot{q}'_x}{1+\beta q'_x}\right). \qquad (46)$$

Für die Ruhetransformation, also für $q' = 0$, $|q| = q_x = \beta$, vereinfachen sich diese Formeln folgendermaßen:

$$\dot{q}_x = (1-|q|^2)^{3/2}\dot{q}'_x, \quad \dot{q}_y = (1-|q|^2)\dot{q}'_y, \quad \dot{q}_z = (1-|q|^2)\dot{q}'_z. \qquad (47)$$

Nehmen wir weiter an, daß der Beschleunigungsvektor $\dot{q}'$ des mitbewegten Systems zeitlich konstant, gleich b und zwar nach der x-Achse gerichtet, ist, so erhalten wir aus der ersten Gleichung von (47) durch Integration:

$$\frac{q_x}{\sqrt{1-|q|^2}} = bl \text{ oder } q_x = \pm \frac{bl}{\sqrt{1+b^2 l^2}} \qquad (48)$$

mit der Anfangsbedingung: $q = 0$ bei $l = ct = 0$. Auflösung nach q_x und abermalige Integration liefert noch

$$x^2 - l^2 = \frac{1}{b^2}. \qquad (49)$$

Diese integrierte Gleichung drückt also eine gleichförmig beschleunigte Bewegung aus. Die Weltlinie dieser Bewegung in der xl-Ebene ist, wie man sieht, eine gleichseitige Hyperbel, welche die der Lichtgeschwindigkeit entsprechenden Geraden durch den Nullpunkt zu Asymptoten hat und die x-Achse im Abstande $\frac{1}{b}$ vom Nullpunkte schneidet. Zur Zeit $-\infty$ beträgt die Geschwindigkeit $-c$, sie nimmt mit wachsender Zeit der Größe nach bis Null ab und dann bis zur Zeit $+\infty$ wieder bis auf $+c$ zu. Diese Bewegung, welche Born [125] die „Hyperbelbewegung" nannte, ist die einfachste, von der gleichförmigen Translation verschiedene Bewegung, und jede beliebige Bewegung läßt sich durch Hyperbelbewegungen mit größerer Annäherung erhalten als durch geradlinige Bewegungen.

g) Wir müssen eine Überlichtgeschwindigkeit eines „Systems" prinzipiell ausschließen, denn sonst wird die Raumzeittransformation imaginär. Wir dürfen uns also auch keinesfalls vorstellen, daß ein Körper sich mit einer Überlichtgeschwindigkeit bewegt. Aber noch mehr: Nicht nur die Geschwindigkeiten der Körper, sondern auch jene der physikalischen Wirkungen allerart können die Lichtgeschwindigkeit nicht überschreiten. Denn im Anschluß an den Abschnitt (d) dieses Paragraphen kann man sich leicht davon überzeugen, daß, sobald es eine in einem System mit Überlicht-

geschwindigkeit fortschreitende Wirkung gäbe, man immer ein anderes berechtigtes System finden könnte, in dem die Wirkung zeitlich der Ursache vorausgeht [1]). Dafür findet man ja einen drastischen Ausspruch von Einstein: „Man kann mit der Überlichtgeschwindigkeit in die Vergangenheit telegraphieren". A. Sommerfeld [2] und M. Laue [158] bemerkten dazu noch, daß die obige Folgerung nur scheinbar durch die Tatsache widerlegt wird, daß in anomal dispergierenden Medien sich die Phase des Lichtes mit einer größeren Geschwindigkeit als c fortpflanzt, denn mit einem ununterbrochenen periodischen Wellenzuge kann man kein Signal geben. Die von Ignatowsky gedachte Überlichtgeschwindigkeit (Gleichung (41)) ist auch eine imaginäre.

Schwierig scheint indessen noch das Problem der Fortpflanzung der Gravitationswirkung. Wir finden bisher leider keine genügende diesbezügliche Erklärung vom Standpunkte der Relativitätstheorie, mit alleiniger Ausnahme einiger formalen mathematischen Behandlungen von Minkowski [53] und Sommerfeld [77] [2, 3]).

---

1) Es finde ein Ereignis im Punkte x_1 zur Zeit t_1 statt und pflanze sich mit der Geschwindigkeit $v_1 > c$ fort. Dann wird die Wirkung im Punkte x_2 zu einer späteren Zeit

$$t_2 = t_1 + \frac{x_2 - x_1}{v_1}$$

eintreffen. Die entsprechenden Zeiten t'_1 und t'_2 des bewegten Systems Σ' hängen nach Gleichung (3a) miteinander zusammen durch

$$t'_2 - t'_1 = (t_2 - t_1)\frac{c}{c'} \cdot \frac{1 - \beta\frac{v_1}{c}}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Wäre nun $v_1 \geqq \frac{c}{\beta}$, so würde $t'_2 - t'_1$ selbst negativ oder wenigstens Null; also würde dem Beobachter des Systems Σ' der Eintritt der Wirkung in der Tat früher oder wenigstens nicht später als der der Ursache erscheinen.

2) In einer Diskussion des Relativitätsprinzips führte E. Wiechert [43] ein Wort „Schreitung" ein, dessen Begriff folgendermaßen erklärt wird: Ein Punkt im Raum, der keine Beschleunigung im Sinne der Mechanik zeigt, gibt eine bestimmte „Schreitung" an. Ein System von Punkten hat gleiche Schreitung, wenn keine relativen Verschiebungen stattfinden. Relativ zu einem solchen System wird ein Punkt anderer Schreitung sich mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig bewegen. Es hat keinen Sinn, nach „Größe" und „Richtung" der Schreitung zu fragen; beides ist allein der Geschwindigkeit eigen. Während also die „Geschwindigkeit" stets nur relativ sein kann, besitzt die Schreitung absolute Bedeutung und ist völlig unabhängig von allen Maßsystemen des Raumes und der Zeit. Nun verstand Wiechert, daß die Schreitungen, in denen die Fortpflanzung des

II. Vierdimensionale Vektoranalysis.

§ 4. Begriffe und Bezeichnungen.

Die Minkowskische Vorstellung von der vierfachen Mannigfaltigkeit von Raum und Zeit führte an sich bei Anwendung der Relativitätstheorie zu einer sehr bemerkenswerten mathematischen Eleganz. Im Anschluß an die dabei [53] von Minkowski benutzte Matrizenrechnung formulierten Sommerfeld [77], G. N. Lewis [76] usw. eine vierdimensionale Vektorrechnung, welche eine unmittelbare Verallgemeinerung des uns geläufigen dreidimensionalen Vektorverfahrens ist. Mit Berücksichtigung dieser Arbeiten wollen wir hier eine kurze Darstellung der vierdimensionalen Vektoranalysis geben.

a) Wir denken uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem des vierdimensionalen Raumes, dessen vier Achsen die $\boldsymbol{r}_1$-, $\boldsymbol{r}_2$-, $\boldsymbol{r}_3$-, $\boldsymbol{r}_4$-Achse heißen mögen. In diesem Raume haben wir die folgenden vier Arten physikalischer Größen [1]) zu unterscheiden:

1. Den Skalar $\boldsymbol{A}$.
2. Den Viererverktor $\boldsymbol{P}$ mit den vier Komponenten $\boldsymbol{P}_1$, $\boldsymbol{P}_2$, $\boldsymbol{P}_3$, $\boldsymbol{P}_4$.
3. Den Sechservektor $\boldsymbol{F}$ mit den sechs Komponenten $\boldsymbol{F}_{23}$, $\boldsymbol{F}_{31}$, $\boldsymbol{F}_{12}$, $\boldsymbol{F}_{14}$, $\boldsymbol{F}_{24}$, $\boldsymbol{F}_{34}$.
4. Den Tensor $\boldsymbol{T}$ mit den 16 Komponenten $\boldsymbol{T}_{jk}$, $j=1, 2, 3, 4$, $k=1, 2, 3, 4$.

Man ordnet gewöhnlich einem Sechservektor $\boldsymbol{F}$ die weiteren Komponenten $\boldsymbol{F}_{32}$, $\boldsymbol{F}_{13}$, $\boldsymbol{F}_{21}$, $\boldsymbol{F}_{41}$, $\boldsymbol{F}_{42}$, $\boldsymbol{F}_{43}$ zu, die mit den früher angegebenen Komponenten durch die Beziehungen $\boldsymbol{F}_{jk} = -\boldsymbol{F}_{kj}$ zu-

---

Lichtes im leeren Raume erfolgen, nach dem Relativitätsgesetze als Grenzschreitungen ausgezeichnet sind, so daß bei allen uns bekannten Naturerscheinungen die Materie an den Verbleib innerhalb des durch diese Schreitungen abgegrenzten Gebietes gebunden erscheint. Im Auftreten der genannten Grenzschreitungen wollte Wiechert sodann nicht eine Folge aus der Verkettung von Raum und Zeit, sondern einen Nachweis der Existenz von etwas Gegenständlichem erblicken, und er gab diesem letzteren, das von der sinnlich wahrnehmbaren Materie unterschieden werden kann, wieder den Namen „Äther". Die Existenz der Schreitungen mit Überlichtgeschwindigkeiten ist bei Wiechert als selbstverständlich angenommen, was allerdings vom andern Standpunkte bestritten werden dürfte.

3) Bemerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind viele weitgehende Diskussionen des Gravitationsproblems von M. Abraham, Phys. Zeitschr. **13**, 2 u. 793, 1912; Ann. d. Phys. (4) **38**, 1058, 1912, und von A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **38**, 355, 443 u. 1059, 1912 erschienen.

1) Im vorliegenden werden die Größen in der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit durch fette Buchstaben gekennzeichnet.

sammenhängen sollen. Dadurch kann man einen Sechservektor stets als dem Tensor mit den Komponenten $\boldsymbol{F}_{jj} = 0$ äquivalent ansehen.

Ist bei einem Tensor $\boldsymbol{T}$ $\boldsymbol{T}_{jk} = \boldsymbol{T}_{kj}$, so nennt man ihn einen symmetrischen Tensor.

Aus dem Sechservektor $\boldsymbol{F}$ oder dem Tensor $\boldsymbol{T}$ kann man den Vierervektor $\boldsymbol{F}_j$ oder $\boldsymbol{T}_j$ konstruieren, dessen Komponenten $\boldsymbol{F}_{jk}$ bzw. $\boldsymbol{T}_{jk}$ $(k = 1, 2, 3, 4)$ sind.

b) Man bildet die verschiedenen Produkte aus den Vektoren und den Tensoren:

1. Das skalare Produkt:

A. aus den Vierervektoren $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$:

$$(\boldsymbol{PQ}) = \sum_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{Q}_k. \tag{50}$$

B. aus den Sechservektoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$:

$$(\boldsymbol{FH}) = \sum_j \sum_k \boldsymbol{F}_{jk} \boldsymbol{H}_{jk}. \tag{51}$$

C. aus den Tensoren $\boldsymbol{S}$ und $\boldsymbol{T}$:

$$(\boldsymbol{ST}) = \sum_j \sum_k \boldsymbol{S}_{jk} \boldsymbol{T}_{jk}. \tag{52}$$

Bei den beiden vorstehenden Formeln ist die Doppelsumme über alle Kombinationen mit Wiederholung der Indizes zu erstrecken.

2. Das vektorielle Produkt:

A. aus den Vierervektoren $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$, mit den sechservektoriellen Komponenten:

$$[\boldsymbol{PQ}]_{jk} = \boldsymbol{P}_j \boldsymbol{Q}_k - \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{Q}_j = \begin{vmatrix} \boldsymbol{P}_j & \boldsymbol{P}_k \\ \boldsymbol{Q}_j & \boldsymbol{Q}_k \end{vmatrix}. \quad \begin{pmatrix} j = 1, 2, 3, 4; \\ k = 1, 2, 3, 4 \end{pmatrix} \tag{53}$$

B. aus dem Vierervektor $\boldsymbol{P}$ und dem Sechservektor $\boldsymbol{F}$ mit den vierervektoriellen Komponenten:

$$(\boldsymbol{PF}_j) = \sum_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{F}_{jk}. \quad (j = 1, 2, 3, 4) \tag{54}$$

C. aus dem Vierervektor $\boldsymbol{P}$ und dem Tensor $\boldsymbol{T}$ mit den vierervektoriellen Komponenten:

$$(\boldsymbol{PT}_j) = \sum_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{T}_{jk}. \quad (j = 1, 2, 3, 4) \tag{55}$$

D. aus den Vierervektoren $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$ und $\boldsymbol{R}$ mit den vierervektoriellen Komponenten:

$$[\boldsymbol{PQR}]_{(i)} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{P}_j & \boldsymbol{P}_h & \boldsymbol{P}_k \\ \boldsymbol{Q}_j & \boldsymbol{Q}_h & \boldsymbol{Q}_k \\ \boldsymbol{R}_j & \boldsymbol{R}_h & \boldsymbol{R}_k \end{vmatrix}. \quad (i, j, h, k = 1, 2, 3, 4) \tag{56}$$

3. Das Tensorprodukt:

A. aus den Vierervektoren $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ mit den Komponenten:

$$[[\boldsymbol{PQ}]]_{jk} = \boldsymbol{P}_j \boldsymbol{Q}_k. \quad (j, k = 1, 2, 3, 4) \tag{57}$$

B. aus den Sechservektoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$ mit den Komponenten:

$$[[\boldsymbol{F}\boldsymbol{H}]]_{jk} = (\boldsymbol{F}_j \boldsymbol{H}_k) = \sum_h \boldsymbol{F}_{jh} \boldsymbol{H}_{kh}. \quad (j, k = 1, 2\ 3, 4) \tag{58}$$

C. aus den Tensoren $\boldsymbol{S}$ und $\boldsymbol{T}$ mit den Komponenten:

$$[[\boldsymbol{S}\boldsymbol{T}]]_{jk} = (\boldsymbol{S}_j \boldsymbol{T}_k) = \sum_h \boldsymbol{S}_{jh} \boldsymbol{T}_{kh}. \quad (j, k = 1, 2, 3, 4) \tag{59}$$

c) Der Radiusvektor $\boldsymbol{r}$ ist ein Vierervektor. Jeder Achsenrichtung ordnet man den Einheitsvierervektor $\boldsymbol{j}_k$ zu. Dann kann man den Vektor $\boldsymbol{r}$ als die Summe der Produkte aus seinen Komponenten und den entsprechenden Einheitsvierervektoren ausdrücken.

$$\boldsymbol{r} = \sum_k \boldsymbol{j}_k \boldsymbol{r}_k. \tag{60}$$

Ebenso findet man noch z. B. die Schreibweisen:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{P} &= \sum_k \boldsymbol{j}_k \boldsymbol{P}_k, \\ \boldsymbol{F}_j &= \sum_k \boldsymbol{j}_k \boldsymbol{F}_{jk}, \\ (\boldsymbol{P}\boldsymbol{F}) &= \sum_k \boldsymbol{j}_k (\boldsymbol{P}\boldsymbol{F}_k) = \sum_k \boldsymbol{j}_k \sum_h \boldsymbol{P}_h \boldsymbol{F}_{kh}, \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

wo $\boldsymbol{P}$ Vierer-, $\boldsymbol{F}$ Sechservektor ist.

Das vektorielle Produkt $[\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}]$ aus den Vierervektoren $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ bedeutet, wie aus der Definition (53) erhellt, geometrisch nach Größe, Lage und Umlaufssinn das aus den Vektorgeraden $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ gebildete Parallelogramm. Darum bedeutet speziell $[\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k]$ ein Flächenstück vom Inhalt 1 in der $\boldsymbol{r}_j \boldsymbol{r}_k$-Ebene, und das ist als ein Einheitsvektor nach der $\boldsymbol{r}_j \boldsymbol{r}_k$-Ebene zu bezeichnen. Man kann daher für die Sechservektoren auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{F} &= \sum_{jk} [\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k] \boldsymbol{F}_{jk}, \\ [\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}] &= \sum_{j,k} [\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k] (\boldsymbol{P}_j \boldsymbol{Q}_k - \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{Q}_j). \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Hier, wie auch im folgenden, drückt das Zeichen $\sum_{j,k}$ die Summe aus sechs Gliedern aus, die durch Variation ohne Wiederholung der Indizes entstehen, während das oben eingeführte Zeichen $\sum_j \sum_k$ die Summe über alle 16 Glieder ausdrückt, die durch alle Kombinationen mit Wiederholung der Indizes entstehen. Mit Rücksicht auf die Beziehung

$$[\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k] = -[\boldsymbol{j}_k \boldsymbol{j}_j] \text{ und } [\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_j] = 0$$

kann man statt (62) auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{F} &= \frac{1}{2} \sum_j \sum_k [\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k] \boldsymbol{F}_{jk}, \\ [\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}] &= \sum_j \sum_k [\boldsymbol{j}_j \boldsymbol{j}_k] (\boldsymbol{P}_j \boldsymbol{Q}_k). \end{aligned}\right\} \tag{62'}$$

Aus der zweiten Gleichung von (61) und der ersten von (62) er-

gibt sich nun die Redeweise, daß $\boldsymbol{F}_j$ „die Komponente des Sechservektors $\boldsymbol{F}$ nach der Koordinatenachse $\boldsymbol{r}_j$“, aber $\boldsymbol{F}_{jk}$ „seine Komponente nach der Koordinatenebene $\boldsymbol{r}_j\boldsymbol{r}_k$“ ist.

Der Vektor $[\boldsymbol{PQR}]$ stellt das aus $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$, $\boldsymbol{R}$ gebildete Parallelepiped nach Größe, Lage und Schraubensinn dar. Man bezeichnet also die Größe (Gleichung (56)) als „die Komponente des axialen Vierervektors $[\boldsymbol{PQR}]$ nach dem Koordinatenraum $\boldsymbol{r}_j\boldsymbol{r}_h\boldsymbol{r}_k$“.

Ferner versteht man unter $[[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]$ den Einheitstensor und schreibt für die Tensoren:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{T} &= \sum_j\sum_k [[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]\,\boldsymbol{T}_{jk}, \\ [[\boldsymbol{FH}]] &= \sum_j\sum_k [[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]\,(\boldsymbol{F}_j\boldsymbol{H}_k), \\ [[\boldsymbol{PQ}]] &= \sum_j\sum_k [[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]\,(\boldsymbol{P}_j\boldsymbol{Q}_k), \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

wo $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$ Sechservektoren, $\boldsymbol{T}$ ein Tensor, $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ Vierervektoren sind.

d) Es sei $\boldsymbol{F}$ wieder ein Sechservektor. Der von $\boldsymbol{F}$ transponierte Sechservektor heißt:

$$\overline{\boldsymbol{F}} = \sum_{j,k} [\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]\,\boldsymbol{F}_{kj}, \tag{64}$$

so daß für jedes j und k $\overline{\boldsymbol{F}}_{jk} = \boldsymbol{F}_{kj}$ ist.

Es wird nach Gleichung (64) z. B. geschrieben:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\boldsymbol{F}}_j &= \sum_k \boldsymbol{j}_k\,\boldsymbol{F}_{kj}, \\ (\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{F}}) &= \sum_k \boldsymbol{j}_k\,(\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{F}}_k) = \sum_k \boldsymbol{j}_k \sum_h (\boldsymbol{P}_h\boldsymbol{F}_{hk}), \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

entsprechend den beiden letzten Formeln von (61).

Der zu $\boldsymbol{F}$ duale Sechservektor heißt noch

$$\boldsymbol{F}^* = \sum_{j,k} [\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]\,\boldsymbol{F}_{(jk)}, \tag{66}$$

wo (jk) die beiden Indizes bedeutet, die außer j und k noch unter den Zahlen von 1—4 in der Reihenfolge vorkommen. Es ist nämlich

$$\boldsymbol{F}^*_{23} = \boldsymbol{F}_{(23)} = \boldsymbol{F}_{14}, \quad \boldsymbol{F}^*_{31} = \boldsymbol{F}_{(31)} = \boldsymbol{F}_{24}, \quad \boldsymbol{F}^*_{12} = \boldsymbol{F}_{(12)} = \boldsymbol{F}_{34},$$
$$\boldsymbol{F}^*_{14} = \boldsymbol{F}_{(14)} = \boldsymbol{F}_{23} \text{ usw.}$$

Geometrisch ist $\boldsymbol{F}^*$ als das zu $\boldsymbol{F}$ normale Flächenstück anzusehen.

Ganz analog kann man auch aus einem Tensor $\boldsymbol{T}$ den transponierten bzw. den dualen Tensor folgendermaßen bilden:

$$\overline{\boldsymbol{T}} = \sum_j\sum_k [[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]\,\boldsymbol{T}_{kj}, \tag{67}$$

$$\boldsymbol{T}^* = \sum_j\sum_k [[\boldsymbol{j}_j\boldsymbol{j}_k]]\,\boldsymbol{T}_{(jk)}. \tag{68}$$

e) **Differentialoperationen:**

1. Unter $\diamond$ verstehen wir den symbolischen Vierervektor:

$$\diamond = \sum_k \mathfrak{j}_k \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_k}. \tag{69}$$

2. Der Gradient des Skalars Φ ist der Vierervektor

$$\text{Grad}\, \Phi = (\diamond \Phi) = \sum_k \mathfrak{j}_k \frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{r}_k}. \tag{70}$$

Er gibt Richtung und Größe des stärksten Anstiegs der Funktion Φ an.

3. Die skalare Divergenz des Vierervektors P ist der Skalar

$$\text{div}\, P = (\diamond P) = \sum_k \frac{\partial P_k}{\partial \mathfrak{r}_k}. \tag{71}$$

4. Die Vektordivergenz des Sechservektors F ist der Vierervektor

$$\text{Div}\, F = \sum_k \mathfrak{j}_k (\diamond F_k) = \sum_k \mathfrak{j}_k \left(\sum_h \frac{\partial F_{kh}}{\partial \mathfrak{r}_h} \right). \tag{72a}$$

Die Vektordivergenz des Tensors T ist der Vierervektor

$$\text{Div}\, T = \sum_k \mathfrak{j}_k (\diamond T_k) = \sum_k \mathfrak{j}_k \left(\sum_h \frac{\partial T_{kh}}{\partial \mathfrak{r}_h} \right). \tag{72b}$$

5. Der Curl des Vierervektors P ist der Sechservektor

$$\text{Curl}\, P = \sum_{j,k} [\mathfrak{j}_j \mathfrak{j}_k] [\diamond_j P_k] = \sum_{j,k} [\mathfrak{j}_j \mathfrak{j}_h] \left(\frac{\partial P_k}{\partial \mathfrak{r}_j} - \frac{\partial P_j}{\partial \mathfrak{r}_k} \right). \tag{73}$$

6. Unter $\diamond^2$ (oder $\Box$) wird der symbolische Skalar in vier Dimensionen verstanden:

$$\diamond^2 = (\diamond \diamond) = \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \mathfrak{r}_k^2}, \tag{74}$$

so daß

$$\diamond^2 \Phi = \sum_k \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathfrak{r}_k^2} \tag{75a}$$

ein Skalar,

$$\diamond^2 P = \sum_j \mathfrak{j} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_j} \left(\sum_k \frac{\partial P_k}{\partial \mathfrak{r}_k} \right) = \sum_j \sum_k \mathfrak{j}_j \frac{\partial^2 P_k}{\partial \mathfrak{r}_j \partial \mathfrak{r}_k} \tag{75b}$$

ein Vierervektor,

$$\diamond^2 F = \sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial \mathfrak{r}_k} \tag{75c}$$

ein Sechservektor wird, entsprechend dem Skalar Φ, dem Vierervektor P, bzw. dem Sechservektor F.

§ 5. Rechnungsregeln.

Man kann sich durch Nachrechnen ohne Schwierigkeit von der Gültigkeit folgender Formeln überzeugen:

Es seien wie oben $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$, $\boldsymbol{R}$ Vierervektoren, $\boldsymbol{F}$ Sechservektor, $\boldsymbol{T}$ ein Tensor, $\boldsymbol{\Phi}$, $\boldsymbol{\Psi}$ Skalaren; dann ist:

$$(\boldsymbol{P}[\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}]^*) = (\boldsymbol{Q}[\boldsymbol{R}\boldsymbol{P}]^*) = (\boldsymbol{R}[\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}]^*) = [\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}] = [\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}\boldsymbol{P}] = [\boldsymbol{R}\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}], \tag{76}$$

$$(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{F})) = (\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{F}})), \tag{77a}$$

$$(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{T})) = (\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{T}})), \tag{77b}$$

$$(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{F}^*)) = (\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{F}}^*)), \tag{78a}$$

$$(\boldsymbol{P}(\boldsymbol{Q}\boldsymbol{T}^*)) = (\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{P}\overline{\boldsymbol{T}}^*)), \tag{78b}$$

$$(\boldsymbol{F}_j(\boldsymbol{P}\boldsymbol{F})) = (\boldsymbol{P}(\boldsymbol{F}_j\overline{\boldsymbol{F}})), \tag{79a}$$

$$(\boldsymbol{F}_j(\boldsymbol{P}\boldsymbol{T})) = (\boldsymbol{P}(\boldsymbol{F}_j\overline{\boldsymbol{T}})), \tag{79b}$$

$$(\boldsymbol{T}[\boldsymbol{P}\boldsymbol{Q}]^*) = (\boldsymbol{P}(\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{T}-\overline{\boldsymbol{T}})^*)) = (\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{P}(\overline{\boldsymbol{T}}-\boldsymbol{T})^*)). \tag{80}$$

Weiter findet man die folgenden Differentialbeziehungen bestätigt:

$$\mathbf{div}\,(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}) = 0, \tag{81}$$

$$\mathbf{Div}\,(\mathbf{Curl}^*\,\boldsymbol{P}) = 0, \tag{82}$$

$$\mathbf{div}\,(\mathbf{Grad}\,\boldsymbol{\Phi}) = \Diamond^2\boldsymbol{\Phi}, \tag{83}$$

$$\mathbf{Div}\,(\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{P}) = \mathbf{Grad}\,(\mathbf{div}\,\boldsymbol{P}) - \Diamond^2\boldsymbol{P}, \tag{84}$$

$$\mathbf{Div}\,(\Diamond^2\boldsymbol{F}) = \Diamond^2(\mathbf{Div}.\boldsymbol{F}), \tag{85}$$

$$\mathbf{Curl}\,(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}) + \mathbf{Curl}^*\,(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}^*) = -\Diamond^2\boldsymbol{F}, \tag{86}$$

$$\mathbf{Div}\,(\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{P}) - \mathbf{Grad}\,(\mathbf{div}\,\boldsymbol{P}) = -\Diamond^2\boldsymbol{P}, \tag{87}$$

$$\mathbf{Div}\,(\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{F}) - (\boldsymbol{F}, \mathbf{Grad}\,\boldsymbol{\Phi}) = \boldsymbol{\Phi}\,\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}, \tag{88}$$

$$\mathbf{Grad}\,(\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{\Psi}) - \boldsymbol{\Phi}\,\mathbf{Grad}\,\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}\,\mathbf{Grad}\,\boldsymbol{\Phi}. \tag{89}$$

Man erhält weiter aus den Definitionen (71), (72), (73) die folgenden Integralsätze:

1. den Gaußschen Satz: Ist $\boldsymbol{P}$ ein Vierervektor, $\boldsymbol{\Sigma}$ ein vierdimensionales Raumgebiet, $\boldsymbol{S}$ seine dreidimensionale Begrenzung mit der äußeren Normalen $\boldsymbol{n}$, so ist nach Gleichung (71)

$$\int_{\Sigma} \mathbf{div}\,\boldsymbol{P}\,d\Sigma = \int_{S} \boldsymbol{P}_n\,dS. \tag{90}$$

2. den Gauß-Stokesschen Satz: Es sei $\boldsymbol{F}$ ein Sechservektor, $\boldsymbol{S}$ ein dreidimensionales Raumstück, $\boldsymbol{\sigma}$ seine zweidimensionale Begrenzung. Die Komponente von $\boldsymbol{F}$ nach der Normalen $\boldsymbol{n}$ auf einem Element dS von $\boldsymbol{S}$ sei durch $\boldsymbol{F}_n$, seine Komponente nach dem zu $d\sigma$ normalen Flächenelement durch $\boldsymbol{F}_{ns}$ bezeichnet, wo $\boldsymbol{n}$ die zu $\boldsymbol{S}$ senkrechte, $\boldsymbol{s}$ die innerhalb $\boldsymbol{S}$ zu $d\sigma$ senkrechte Richtung ist. Dann gilt nach Gleichung (72a)

$$\int_{S} \mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}_n\,dS = \int_{\sigma} \boldsymbol{F}_{ns}\,d\sigma. \tag{91a}$$

Bezeichnet man die Komponente von $\boldsymbol{F}$ nach $d\sigma$ mit $\boldsymbol{F}_{s's''}$, wo $\boldsymbol{s}'$ und $\boldsymbol{s}''$ beide in $d\sigma$ liegende, zueinander senkrechte Richtungen sind, so ist

$$\int\limits_S \mathbf{Div}\, F_n^* dS = \int\limits_\sigma F_{s's''}\, d\sigma. \tag{91b}$$

3. den Stokesschen Satz: Bedeutet P einen Vierervektor, s eine geschlossene lineare Kurve, σ eine von s umrandete zweidimensionale Fläche, so gilt nach Gleichung (73)

$$\int\limits_\sigma \mathbf{Curl}_{s's''}\, P d\sigma = \int\limits_s P_s\, ds, \tag{92}$$

wo s' und s'' zwei zueinander senkrechte, in $d\sigma$ gelegene Richtungen sind.

4. den Greenschen Satz: Man bildet aus zwei skalaren Funktionen Φ und Ψ einen Vierervektor

$$P = \Phi\, \mathbf{Grad}\, \Psi - \Psi\, \mathbf{Grad}\, \Phi.$$

Nimmt man seine skalare Divergenz, so wird

$$\mathbf{div}\, P = \Phi \Diamond^2 \Psi - \Psi \Diamond^2 \Phi.$$

Die Integration über ein vierdimensionales Raumgebiet Σ ergibt dann nach Gleichung (90)

$$\int\limits_\Sigma (\Phi \Diamond^2 \Psi - \Psi \Diamond^2 \Phi)\, d\Sigma = \int\limits_S \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial n}\right) dS. \tag{93}$$

Setzt man in Gleichung (93) speziell

$$\Psi = \frac{1}{|R|^2}, \qquad R = r - r^0, \tag{94}$$

wo R den vierdimensionalen vektoriellen Abstand vom festen Aufpunkt $(r_1^0, r_2^0, r_3^0, r_4^0)$ nach dem variabeln Integrationspunkt (r_1, r_2, r_3, r_4) bedeutet, so bekommt man, indem man genau so wie bei der gewöhnlichen Potentialtheorie verfährt[1]), die Beziehung

$$4\pi^2 \Phi_0 = -\int \frac{\Diamond^2 \Phi}{|R|^2}\, d\Sigma + \text{const.} \tag{95}$$

Φ_0 ist der Wert von Φ im Aufpunkt. Hiernach kann man Φ für einen beliebigen Weltpunkt $|R| = 0$ bis auf eine Konstante berechnen, wenn $\Diamond^2 \Phi$ im ganzen Gebiete gegeben ist.

III. Elektrodynamik und Optik.

§ 6. Die elektromagnetischen Grundgleichungen nach Minkowski.

Die Kenntnis der Transformationsgleichungen der Raumzeitkoordinaten reicht neben dem Relativitätsprinzip für die Lösung des physikalischen Problems aus, das Gesetz für bewegte Körper zu suchen, wenn es für ruhende Körper schon bekannt ist. In der Minkowski-

1) Über die Einzelheiten siehe bei A. Sommerfeld [77], S. 662.

schen Elektrodynamik werden die Formeln (3a, b) zur Transformation der elektromagnetischen Grundgleichungen verwandt (Einstein und Laub [54]). Nehmen wir an, daß die Körper im System Σ' ruhen, so sollen hier die Maxwell-Hertzschen Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{Curl}'\,\mathfrak{H}' = \dfrac{\partial \mathfrak{D}'}{\partial l'} + \mathfrak{J}', & \mathrm{Curl}'\,\mathfrak{E}' = -\dfrac{\partial \mathfrak{B}'}{\partial l'}, \\ \mathrm{div}'\,\mathfrak{D}' = \rho', & \mathrm{div}'\,\mathfrak{B}' = 0 \end{array}\right\} \tag{96}$$

gelten. Hier ist $\mathfrak{E}'$ bzw. $\mathfrak{H}'$ die elektrische bzw. magnetische Feldstärke, $\mathfrak{D}'$ bzw. $\mathfrak{B}'$ die elektrische bzw. magnetische Erregung, $\mathfrak{J}'$ die Dichte des elektrischen Leitungsstromes, ρ' die Dichte der elektrischen Ladung.

Transformiert man diese Gleichungen nach Gleichung (3a, b) auf das ungestrichene System Σ, und bringt man die erhaltenen Gleichungen auf dieselben Formen wie Gleichung (96), so ergeben sich wieder die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{Curl}\,\mathfrak{H} = \dfrac{\partial \mathfrak{D}}{\partial l} + \mathfrak{J} + \dfrac{\mathfrak{v}}{c}\rho, & \mathrm{Curl}\,\mathfrak{E} = -\dfrac{\partial \mathfrak{B}}{\partial l}, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{D} = \rho, & \mathrm{div}\,\mathfrak{B} = 0. \end{array}\right\} \tag{97}$$

Die hier auftretenden ungestrichenen Größen stehen mit den gestrichenen in einem bestimmten Zusammenhang. Dieser Zusammenhang wird allgemein bei beliebigem $\mathfrak{v}$ mit Hilfe der Abkürzungen

$$\mathfrak{E}^{(1)} = \mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{B}], \qquad \mathfrak{D}^{(1)} = \mathfrak{D} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}], \tag{98a}$$

$$\mathfrak{H}^{(1)} = \mathfrak{H} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{D}], \qquad \mathfrak{B}^{(1)} = \mathfrak{B} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}], \tag{98b}$$

$$\rho^{(1)} = \rho - \frac{1}{c(1-\beta^2)}(\mathfrak{v}\mathfrak{J}), \tag{98c}$$

folgendermaßen ausgedrückt:

$$\mathfrak{E}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{E}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{E}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{E}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{99a}$$

$$\mathfrak{D}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{D}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{D}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{D}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{99b}$$

$$\mathfrak{H}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{H}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{H}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{H}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{99c}$$

$$\mathfrak{B}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{B}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{B}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{B}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{99d}$$

$$\mathfrak{J}'_{\mathfrak{v}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{J}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{J}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{99e}$$

$$= \sqrt{1-\beta^2}\,\rho^{(1)}. \tag{99f}$$

Es bedeutet β den absoluten Betrag von $\dfrac{\mathfrak{v}}{c}$. Der Index $\mathfrak{v}$ deutet an, daß die Komponente nach $\mathfrak{v}$, der Index $\bar{\mathfrak{v}}$ aber, daß die Komponente nach einer zu $\mathfrak{v}$ senkrechten Richtung zu nehmen ist.

Wir wollen jetzt die vorstehenden Gleichungen (97) als die Grundgleichungen für bewegte Körper annehmen, indem wir unter $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{J}$, ϱ die den gestrichenen entsprechenden Größen im System Σ verstehen.

Führen wir noch die dielektrische Polarisation $\mathfrak{P}$ und die Magnetisierung $\mathfrak{M}$ durch die bekannten Beziehungen

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \mathfrak{E}, \qquad \mathfrak{M} = \mathfrak{B} - \mathfrak{H} \tag{100}$$

ein, so erhalten wir für deren Transformation

$$\mathfrak{P}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{P}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{P}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\, \mathfrak{P}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}, \tag{101a}$$

$$\mathfrak{M}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{M}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{M}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\, \mathfrak{M}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}, \tag{101b}$$

mit den Abkürzungen

$$\mathfrak{P}^{(1)} = \mathfrak{P} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{M}], \qquad \mathfrak{M}^{(1)} = \mathfrak{M} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{P}]. \tag{102}$$

Aus den obigen Darstellungen erkennen wir, daß die Charakteristik der Minkowskischen Elektrodynamik die Invarianz der elektromagnetischen Grundgleichungen gegenüber der Gruppe der Lorentz-Transformationen ist[1]). Es erhebt sich nun auch umgekehrt die Frage nach den allgemeinsten Transformationen der Raumzeitkoordinaten, bei denen die Grundgleichungen invariant bleiben. In Beantwortung dieser Frage bewies H. Bateman [73] und später P. Frank [80], daß die allgemeinen Lorentz-Transformationen die einzigen linearen Transformationen der Raumzeitkoordinaten sind, welche die Feldgleichungen invariant lassen.

§ 7. Vierdimensionale Darstellung der elektromagnetischen Feldgleichungen.

Mit Hilfe der vierdimensionalen Behandlung der physikalischen Welt gelang es Minkowski, die elektromagnetischen Grundgleichungen in eine schöne symmetrische Form zu kleiden.

Wir setzen im folgenden immer

---

1) In der ersten Gleichung von (97) ist dabei $\mathfrak{J} + \dfrac{\mathfrak{v}}{c}\varrho$ einfach als der gesamte elektrische Strom aufzufassen.

$$\boldsymbol{r} = j_1 x + j_2 y + j_3 z + j_4 u. \tag{103a}$$

Führt man den Sechservektor $\boldsymbol{H}$ durch

$$\boldsymbol{H} = [j_2 j_3]\,\mathfrak{H}_x + [j_3 j_1]\,\mathfrak{H}_y + [j_1 j_2]\,\mathfrak{H}_z - \\ - [j_1 j_4]\,i\mathfrak{D}_x - [j_2 j_4]\,i\mathfrak{D}_y - [j_3 j_4]\,i\mathfrak{D}_z\,, \tag{103b}$$

den Viererverktor $\boldsymbol{P}$ durch

$$\boldsymbol{P} = j_1\left(\frac{1}{c}\varrho\mathfrak{v}_x + \mathfrak{J}_x\right) + j_2\left(\frac{1}{c}\varrho\mathfrak{v}_y + \mathfrak{J}_y\right) + j_3\left(\frac{1}{c}\varrho\mathfrak{v}_z + \mathfrak{J}_z\right) + \\ + j_4 i\varrho \tag{103c}$$

ein, so kann man die erste und die dritte Gleichung von (97) in die eine vierdimensionalvektorielle Gleichung zusammenfassen:

$$\mathbf{Div}\,\boldsymbol{H} = \boldsymbol{P}. \tag{104a}$$

Die zwei übrigen Gleichungen von (97) lassen sich ebenso zusammenfassen in

$$\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}^* = 0, \tag{104b}$$

wenn man den Sechservektor $\boldsymbol{F}$ so definiert:

$$\boldsymbol{F} = [j_2 j_3]\,\mathfrak{B}_x + [j_3 j_1]\,\mathfrak{B}_y + [j_1 j_2]\,\mathfrak{B}_z - \\ - [j_1 j_4]\,i\mathfrak{E}_x - [j_2 j_4]\,i\mathfrak{E}_y - [j_3 j_4]\,i\mathfrak{E}_z\,. \tag{105}$$

Aus Gleichung (91a) und (91b) erkennt man weiter, daß den beiden differentiellen Grundgleichungen (104a. b) die Integralgleichungen

$$\int_\sigma \boldsymbol{H}_{ns}\,d\sigma = \int_S \boldsymbol{P}_n\,dS, \tag{106a}$$

$$\int_\sigma \boldsymbol{F}_{s's''}\,d\sigma = 0 \tag{106b}$$

entsprechen (Batemann [73]).

Setzt man ferner

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{F} - \boldsymbol{H} = [j_2 j_3]\,\mathfrak{M}_x + [j_3 j_1]\,\mathfrak{M}_y + [j_1 j_2]\,\mathfrak{M}_z - \\ - [j_1 j_4]\,i\mathfrak{P}_x - [j_2 j_4]\,i\mathfrak{P}_y - [j_3 j_4]\,i\mathfrak{P}_z\,, \tag{107}$$

so wird die Gleichung (104a) umgeformt in

$$\mathbf{Div}\,\boldsymbol{F} = \boldsymbol{P} + \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}. \tag{104a'}$$

Man bildet nun eine Gleichung nach dem Schema (86), welche jetzt vermittels Gleichung (104a′) und (104b) die Gestalt annimmt:

$$\Diamond^2 \boldsymbol{F} = -\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{P} - \mathbf{Curl}\,(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}). \tag{108}$$

Für den leeren Raum vereinfacht sich diese Gleichung auf

$$\Diamond^2 \boldsymbol{F} = -\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{P}, \tag{108'}$$

welche die beiden bekannten Vektorgleichungen der dreidimensionalen Theorie:

$$\left.\begin{aligned} \nabla^2\mathfrak{H} - \frac{\partial^2\mathfrak{H}}{\partial t^2} &= -\frac{1}{c}\,\mathrm{Curl}\,(\varrho\mathfrak{v}), \\ \nabla^2\mathfrak{E} - \frac{\partial^2\mathfrak{E}}{\partial t^2} &= \mathrm{Grad}\,\varrho + \frac{1}{c}\,\frac{\partial}{\partial t}\,(\varrho\mathfrak{v}) \end{aligned}\right| \tag{108''}$$

enthält.

Die Gleichung (108) führt ohne Hilfe der elektromagnetischen Potentiale direkt zur Berechnung der Feldstärke. Man kann nämlich wegen Gleichung (95)[1]) für den Feldvektor $\boldsymbol{F}_0$ in einem beliebigen Weltpunkte sofort schreiben:

$$4\pi^2 \boldsymbol{F}_0 = \int \frac{\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{P}}{|\boldsymbol{R}|^2}\, d\Sigma + \int \frac{\mathbf{Curl}\,(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{G})}{|\boldsymbol{R}|^2}\, d\Sigma, \tag{109}$$

abgesehen von einer additiven Konstante. Partielle Integration von Gleichung (109) liefert dann

$$2\pi^2 \boldsymbol{F}_0 = \int \frac{[\boldsymbol{R}\boldsymbol{P}]}{|\boldsymbol{R}|^4}\, d\Sigma + \int \frac{[\boldsymbol{R}, \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}]}{|\boldsymbol{R}|^4}\, d\Sigma, \tag{110}$$

wenn man hierbei voraussetzt, daß der Vektor $\mathbf{Curl}\,(\boldsymbol{P} + \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G})$ beim Unendlichwerden der Koordinatenwerte von einer solchen Ordnung verschwindet, wie es überhaupt für einen endlichen Wert des linksseitigen Integrals erforderlich ist (K. Kraft [85]).

Zur Untersuchung des elektromagnetischen Feldes bedient man sich im übrigen bekanntlich des skalaren Potentials φ und des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$, die beide mit den Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ durch

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \mathrm{Grad}\,\varphi, \\ \mathfrak{B} &= \mathrm{Curl}\,\mathfrak{A} \end{aligned}\right\} \tag{111}$$

verknüpft sind. In der vierdimensionalen Theorie kann man diese Potentiale einem Vierervektor $\boldsymbol{V}$, den man das Viererpotential nennt, zuordnen:

$$\boldsymbol{V} = j_1 \mathfrak{A}_x + j_2 \mathfrak{A}_y + j_3 \mathfrak{A}_z + j_4 i\varphi. \tag{112}$$

Die beiden Gleichungen (111) reduzieren sich dann laut Gleichung (104c) auf die einzige:

$$\boldsymbol{F} = \mathbf{Curl}\,\boldsymbol{V}. \tag{113}$$

Dadurch ist offenbar die zweite Grundgleichung (105b) identisch erfüllt, wie aus Gleichung (82) hervorgeht. Die erste Gleichung (104a) oder die ihr äquivalente Gleichung (104a′) geht nunmehr über in

$$\mathbf{Div}\,(\mathbf{Curl}\,\boldsymbol{V}) = \boldsymbol{P} + \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}, \tag{114}$$

oder, nach Gleichung (84)

$$\mathbf{Grad}\,(\mathbf{div}\,\boldsymbol{V}) - \Diamond^2 \boldsymbol{V} = \boldsymbol{P} + \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}. \tag{114′}$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn für $\boldsymbol{V}$ die Bedingungen vorgeschrieben werden:

$$\mathbf{div}\,\boldsymbol{V} = 0, \qquad \Diamond^2 \boldsymbol{V} = -\boldsymbol{P} - \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}. \tag{115}$$

---

1) Die Formel (95) soll für jede Komponente des Feldvektors gelten. Die Multiplikation mit den entsprechenden Einheitssechservektoren und die Summierung aller Gleichungen ergibt dann Gleichung (109).

Die zweite dieser Gleichungen ergibt für den leeren, von Ladung freien Raum die bekannten Wellengleichungen von der Form (13).

Die Einsetzung irgendeiner der Komponenten von $\boldsymbol{V}$ für $\boldsymbol{\Phi}$ in die Formel (95) liefert nun mit Rücksicht auf die zweite Gleichung von (115) die Integralformel:

$$4\pi^2 \boldsymbol{V}_0 = \int \frac{\boldsymbol{P}}{|\boldsymbol{R}|^2} d\Sigma + \int \frac{\mathbf{Div}\, \boldsymbol{G}}{|\boldsymbol{R}|^2} d\Sigma, \tag{116}$$

wenn man die belanglose Konstante unterdrückt. Aus der letzten Gleichung kann man natürlich leicht wieder den Ausdruck des Feldes (Gleichung (110)) folgern (Sommerfeld [77]).

Endlich wollen wir die Kontinuitätsgleichung der Elektrizität in den vierdimensionalen Bezeichnungen angeben. Sie ergibt sich nämlich aus der ersten Hauptgleichung (104a), wenn man ihre skalare Divergenz bildet und Gleichung (81) berücksichtigt, in der äußerst einfachen Form:

$$\mathbf{div}\, \boldsymbol{P} = 0. \tag{117}$$

§ 8. Die elektromagnetische Energiegleichung und die Impulsgleichungen.

Bei elektromagnetischen Vorgängen in ruhenden Körpern kann man bekanntlich den Energiesatz folgendermaßen formulieren:

$$\frac{q'}{c'} = -\frac{1}{c'} \operatorname{div} \mathfrak{S}' - \frac{\partial u'}{\partial t'}. \tag{118}$$

Hier bedeutet q' die in der Volum- und Zeiteinheit entwickelte Joulesche Wärme, $\mathfrak{S}'$ den Energiestrom, u' die elektromagnetische Energiedichte. Diese Größen werden durch die elektromagnetischen Vektoren folgendermaßen ausgedrückt:

$$\frac{q'}{c'} = (\mathfrak{J}'\mathfrak{E}'), \qquad \frac{\mathfrak{S}'}{c'} = [\mathfrak{E}'\mathfrak{H}'], \qquad u' = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}'\mathfrak{D}' + \mathfrak{H}'\mathfrak{B}'). \tag{119}$$

Transformiert man die Energiegleichung (118) unter Zugrundelegung der Lorentz-Transformationen auf das ungestrichene System Σ, so erhält man die ähnliche Gleichung:

$$\frac{q}{c} + \frac{1}{c}(\mathfrak{v}\mathfrak{K}) = -\frac{1}{c} \operatorname{div} \mathfrak{S} - \frac{\partial u}{\partial l}, \tag{120}$$

wo

$$\frac{q}{c} = (\mathfrak{J}\mathfrak{E}^{(1)}), \qquad \frac{\mathfrak{S}}{c} = [\mathfrak{E}\mathfrak{H}], \qquad u = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}\mathfrak{D} + \mathfrak{H}\mathfrak{B}), \tag{121a}$$

$$\mathfrak{K} = \operatorname{Div} \mathfrak{T} - \frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t}, \tag{121b}$$

[1]

---

1) In Analogie mit den vierdimensionalen Bezeichnungen soll Div die Vektordivergenz eines dreidimensionalen Tensors bedeuten, während div

mit den Abkürzungen

$$\mathfrak{T} = [[\mathfrak{E}\mathfrak{D}]] + [[\mathfrak{H}\mathfrak{B}]] - \frac{1}{2}[[(\mathfrak{j}_x + \mathfrak{j}_y + \mathfrak{j}_z)(\mathfrak{j}_x + \mathfrak{j}_y + \mathfrak{j}_z)]] \{(\mathfrak{E}\mathfrak{D}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{B})\}\,^{1)}, \quad (121\text{c})$$

$$\mathfrak{g} = \frac{1}{c}[\mathfrak{D}\mathfrak{B}] \quad (121\text{d})$$

gesetzt ist.

Damit die Gleichung (120) den Energiesatz im System Σ ausdrückt, sind auf jeden Fall unter q, $\mathfrak{S}$ und u die analogen Größen zu verstehen wie unter den entsprechenden gestrichenen, also die Joulesche Wärme, der Energiestrom und die Energiedichte. Das zweite, in Gleichung (118) nicht vorkommende, mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ multiplizierte Glied entspricht dann gerade der bei Bewegung von der Kraft geleisteten Arbeit. Es wird nämlich der Vektor $\mathfrak{K}$ nichts anderes sein als die an der Volumeinheit der bewegten Körper angreifende ponderomotorische Kraft. Die Gleichung (121b) ergibt sich sodann als die elektromagnetische Impulsgleichung, die durch Gleichung (121c) und (121d) definierten Größen $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{g}$ als der Tensor der fiktiven elektromagnetischen Spannungen bzw. die Dichte des elektromagnetischen Impulses. Für den leeren Raum geht der Tensortripel $\mathfrak{T}$ in das bekannte Maxwellsche Spannungssystem über. Während im letzten Falle sechs Schubspannungen paarweise einander gleich sind, ist das bei (121c) nicht der Fall; es beträgt dabei das auf die Volumeinheit bezogene Drehmoment der Spannungen:

$$\mathfrak{T} - \overline{\mathfrak{T}} = [\mathfrak{E}\mathfrak{D}] + [\mathfrak{H}\mathfrak{B}]\,^{2)}. \quad (123)$$

Die Energie- und Impulsgleichung vereinfachen sich auch bei Einführung der vierdimensionalen Bezeichnungsweise. Sehr merkwürdig ist, daß sie beide dabei sich zu einer einzigen vierdimensionalen Vektorgleichung vereinigen lassen. Führen wir nämlich dazu den vierdimensionalen Tensor $\boldsymbol{T}$ durch

---

die skalare Divergenz eines Vektors ausdrückt. So gilt für Komponenten der Div $\mathfrak{T}$:

$$\mathrm{Div}_j\,\mathfrak{T} = \frac{\partial \mathfrak{T}_{jx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{T}_{jy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{T}_{jz}}{\partial z}, \qquad (j = x, y, z). \quad (122)$$

1) [[ ]] drückt das Tensorprodukt aus den beiden eingeschlossenen Vektoren aus. $\mathfrak{j}_j$ bedeutet den dreidimensionalen Einheitsvektor nach der j-Achse. Es lauten also die Komponenten von $\mathfrak{T}$:

$$\mathfrak{T}_{xx} = \mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_x + \mathfrak{H}_x\mathfrak{B}_x - \frac{1}{2}\{(\mathfrak{E}\mathfrak{D}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{B})\}, \qquad \mathfrak{T}_{xy} = \mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_y + \mathfrak{H}_x\mathfrak{B}_y,$$

$$\mathfrak{T}_{xz} = \mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_z + \mathfrak{H}_x\mathfrak{B}_z, \text{ usw.} \quad (121\text{c}')$$

2) $\overline{\mathfrak{T}}$ bedeutet den von $\mathfrak{T}$ transponierten Tensor, so daß $\overline{\mathfrak{T}}_{jk} = \mathfrak{T}_{kj}$ ist $(j, k = x, y, z)$. Es ist ferner: $T_{yz} = \mathfrak{T}_x$, $[\mathfrak{E}\mathfrak{D}]_{yz} = [\mathfrak{E}\mathfrak{D}]_x$ usw.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{T} = &[[j_1 j_1]]\mathfrak{T}_{xx} + [[j_1 j_2]]\mathfrak{T}_{xy} + [[j_1 j_3]]\mathfrak{T}_{xz} - [[j_1 j_4]]ic\mathfrak{g}_x + \\ &+ [[j_2 j_1]]\mathfrak{T}_{yx} + [[j_2 j_2]]\mathfrak{T}_{yy} + [[j_2 j_3]]\mathfrak{T}_{yz} - [[j_2 j_4]]ic\mathfrak{g}_y + \\ &+ [[j_3 j_1]]\mathfrak{T}_{zx} + [[j_3 j_2]]\mathfrak{T}_{zy} + [[j_3 j_3]]\mathfrak{T}_{zz} - [[j_3 j_4]]ic\mathfrak{g}_z - \\ &- [[j_4 j_1]]\frac{i}{c}\mathfrak{S}_x - [[j_4 j_2]]\frac{i}{c}\mathfrak{S}_y - [[j_4 j_3]]\frac{i}{c}\mathfrak{S}_z + [[j_4 j_4]]u \end{aligned} \tag{124a}$$

und den Viererektor $\boldsymbol{K}$ durch

$$\boldsymbol{K} = j_1 \mathfrak{K}_x + j_2 \mathfrak{K}_y + j_3 \mathfrak{K}_z + j_4 \frac{i}{c}\{q + (\mathfrak{v}\mathfrak{K})\} \tag{124b}$$

ein, so können wir die Gleichungen (120) und (121b) zusammenfassen in

$$\boldsymbol{K} = \mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}. \tag{125}$$

Der Viererektor $\boldsymbol{K}$ wird nun als die Kraftdichte in der Welt aufgefaßt, so daß er den allgemeinen mechanischen Prinzipien unterworfen werden kann. So ist z. B. das Prinzip der virtuellen Verrückungen folgendermaßen erfüllt: Man versteht unter $\delta \boldsymbol{r}$ eine beliebige unendlich kleine virtuelle Verrückung, so daß das skalare Produkt $(\boldsymbol{K}\delta\boldsymbol{r})$ die Dichte der von $\boldsymbol{K}$ geleisteten virtuellen Arbeit ausdrückt. Integriert man diese Arbeit über einen vierdimensionalen Raum Σ, so erhält man wegen Gleichung (125)

$$\int(\boldsymbol{K}\delta\boldsymbol{r})\,d\Sigma = \int(\mathbf{Div}\,\boldsymbol{T}, \delta\boldsymbol{r})\,d\Sigma. \tag{126}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung verwandelt sich aber durch partielle Integration in

$$-\int(\overline{\boldsymbol{T}}, [[\Diamond\,\delta\boldsymbol{r}]])\,\delta\Sigma + \int(\overline{\boldsymbol{T}}_n\delta\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{S},$$

wo der Index n die Richtung der äußeren Normalen der dreidimensionalen Begrenzung $\boldsymbol{S}$ bedeutet. Demgemäß ergibt sich

$$\int(\boldsymbol{K}\delta\boldsymbol{r})\,d\Sigma + \int(\overline{\boldsymbol{T}}, [[\Diamond\,\delta\boldsymbol{r}]])\,d\Sigma - \int(\overline{\boldsymbol{T}}_n\delta\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{S} = 0. \tag{127}$$

Das erste bzw. das dritte Glied ist die von der Volumkraft bzw. der Flächenkraft geleistete Arbeit, das zweite die sogenannte Spannungswirkung. Daß die Summe dieser Größen verschwindet, ist aber gerade das, was das Prinzip der virtuellen Verrückungen aussagt.

Unter Berücksichtigung der benutzten Symbole ersieht man ferner, daß die Gleichung (127) zwar formal dem Prinzip der virtuellen Verrückungen, in physikalischem Sinne aber inhaltlich dem Prinzip der kleinsten Wirkung entspricht. Während dieses Prinzip in der gewöhnlichen Mechanik durch ein Zeitintegral ausgedrückt wird, enthält jetzt die Gleichung (127) die vier Weltkoordinaten in vollkommen symmetrischer Anordnung. Wie in der Tat von Planck [23] betont worden ist, kann man aus diesem Prinzip umgekehrt die vektorielle Gleichung (125) folgern, welche symmetrisch nach

vier Koordinaten vier ganz gleichwertige Prinzipien liefert. Von diesen vier gleichwertigen Prinzipien entspricht den drei räumlichen Komponenten das Prinzip der Bewegungsgröße, der zeitlichen das Prinzip der Energie. Angesichts dieser interessanten Tatsache neigte Planck dazu, das Prinzip der kleinsten Wirkung als das oberste physikalische Gesetz auszuzeichnen und auch seinerseits in der Minkowskischen Idee der Identität von Raum und Zeit eine tiefsinnige Bedeutung zu erblicken.

Integriert man nun den Impulssatz (121b) über einen bestimmten räumlichen Bereich v, so erhält man, indem man für die gesamte Kraft und für die gesamte Bewegungsgröße:

$$\mathfrak{F} = \int \mathfrak{K}\, dv, \qquad \mathfrak{G} = \int \mathfrak{g}\, dv \tag{128}$$

setzt und die Relation

$$\int \operatorname{Div} \mathfrak{T}\, dv = \int \mathfrak{T}_n\, df, \tag{129}$$

berücksichtigt, wo f die Begrenzungsfläche des Raumgebietes v, n ihre äußere Normale bedeutet,

$$\mathfrak{F} + \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} = \int \mathfrak{T}_n\, df. \tag{130}$$

Hierbei ist zu bemerken, daß der betrachtete Bereich v unabhängig von der Bewegung der Körper als im Raume festgesetzt gedacht ist. Denken wir uns dagegen ein materielles Volumen v und fragen nach der Bewegungsgröße dieses Volumens, so haben wir es mit einem totalen Differentialquotienten von $\mathfrak{G}$ nach der Zeit zu tun. Wir haben dabei zu setzen:

$$\frac{d}{dt}\int \mathfrak{g}\, dv = \frac{\partial}{\partial t}\int \mathfrak{g}\, dv + \int \operatorname{Div}[[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]\, dv = \frac{\partial}{\partial t}\int \mathfrak{g}\, dv + \int [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]_n\, df. \tag{131}$$

Infolgedessen wird der Impulssatz:

$$\mathfrak{F} + \frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \int (\mathfrak{T} + [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]])_n\, df. \tag{132}$$

Der Tensor $\mathfrak{T} + [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]$ ist als die relative Spannung zu bezeichnen (M. Laue[151]).

Wie der erste Impulssatz, der Satz der Bewegungsgröße, läßt sich auch der zweite Impulssatz, der Momentensatz, aus der Gleichung (127) herleiten, indem man einfach unter δr die virtuelle Rotation versteht (J. Ishiwara[172]). Er folgt aber auch direkt aus der Impulsgleichung (121b) durch vektorielle Multiplikation von $\mathfrak{r}$ und durch Integration über ein Raumgebiet v. Es ergibt sich dabei zunächst:

$$\int [\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\, dv + \int \left[\mathfrak{r}\,\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t}\right] dv = \int [\mathfrak{r}, \operatorname{Div}\mathfrak{T}]\, dv. \tag{133}$$

Da aber das rechtsstehende Integral durch partielle Integration sich in

$$\int [\mathfrak{r}, \operatorname{Div} \mathfrak{T}]\, dv = \int [\mathfrak{r}\mathfrak{T}_n]\, df + \int (\mathfrak{T} - \overline{\mathfrak{T}})\, dv, \tag{134}$$

umformt, so erhält man aus Gleichung (133) und (134) durch Einsetzen:

$$\mathfrak{N} = \int [\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\, dv, \qquad \mathfrak{L} = \int [\mathfrak{r}\mathfrak{g}]\, dv, \tag{135}$$

$$\mathfrak{N} + \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} + \int (\overline{\mathfrak{T}} - \mathfrak{T})\, dv = \int [\mathfrak{r}\mathfrak{T}_n]\, df. \tag{136}$$

Hierbei ist $\mathfrak{N}$ als das Drehmoment der ponderomotorischen Kraft, $\mathfrak{L}$ als das elektromagnetische Impulsmoment zu bezeichnen, und somit stellt sich die Gleichung (136) als der gesuchte Ausdruck des Momentensatzes dar.

Fragen wir wieder nach dem Drehimpuls eines materiellen Volumens, so müssen wir die zeitlichen Änderungen des Vektors $\mathfrak{r}$ sowie des Volumenelementes dv ins Auge fassen. Es ist nun allgemein

$$\frac{d}{dt}\int [\mathfrak{r}\mathfrak{g}]\, dv = \int \left[\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\, \mathfrak{g}\right] dv + \int \left[\mathfrak{r}\, \frac{d\mathfrak{g}}{dt}\right] dv,$$

und

$$\frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \mathfrak{v}.$$

Daher können wir die zeitliche Änderung des elektromagnetischen Drehimpulses des Volumens v mit Rücksicht auf Gleichung (131) darstellen durch

$$\frac{d\mathfrak{L}}{dt} = \int [\mathfrak{v}\mathfrak{g}]\, dv + \int \left[\mathfrak{r}\, \frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t}\right] dv + \int [\mathfrak{r}, \operatorname{Div} [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]]\, dv. \tag{137}$$

Das letzte Integral auf der rechten Seite dieser Gleichung wird noch verändert:

$$\int [\mathfrak{r}, \operatorname{Div} [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]]\, dv = \int [\mathfrak{r}[[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]]_n]\, df + \int [\mathfrak{g}\mathfrak{v}]\, dv. \tag{138}$$

Aus Gleichung (133), (134), (137) und (138) folgern wir also:

$$\mathfrak{N} + \frac{d\mathfrak{L}}{dt} + \int (\overline{\mathfrak{T}} - \mathfrak{T})\, dv = \int [\mathfrak{r}, (\mathfrak{T} + [[\mathfrak{g}\mathfrak{v}]])_n]\, df. \tag{139}$$

Auffallend ist hierbei, daß im Gegensatz zur gewöhnlichen Auffassung das Drehmoment $\int (\overline{\mathfrak{T}} - \mathfrak{T})\, dv$ entsteht, welches im allgemeinen nach Gleichung (123) einen endlichen Wert annehmen kann. Um dies näher einzusehen, folgern wir aus der Definitionsgleichung von $\boldsymbol{T}$ (Gleichung (124a)) mit Rücksicht auf Gleichung (121a, c, d) eine einfache Beziehung:

$$\boldsymbol{v}\,(\boldsymbol{T} - \overline{\boldsymbol{T}})^* = 0, \tag{140}$$

wo $\boldsymbol{v}$ den Minkowskischen Bewegungsvektor

$$\boldsymbol{v} = j_1 \frac{\mathfrak{v}_x}{c\sqrt{1-\frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} + j_2 \frac{\mathfrak{v}_y}{c\sqrt{1-\frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} + j_3 \frac{\mathfrak{v}_z}{c\sqrt{1-\frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} + j_4 \frac{i}{\sqrt{1-\frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} \qquad (141)$$

bedeutet. Die Beziehung (140) ist aber äquivalent mit

$$\left[\mathfrak{v}, \frac{\mathfrak{S}}{c^2} - \mathfrak{g}\right] + (\mathfrak{T} - \overline{\mathfrak{T}}) = 0, \qquad \mathfrak{v}(\mathfrak{T} - \overline{\mathfrak{T}}) = 0. \qquad (142)$$

Infolge dieser Beziehung ergibt sich

$$\int (\overline{\mathfrak{T}} - \mathfrak{T})\,dv = \int \left[\mathfrak{v}, \frac{\mathfrak{S}}{c^2} - \mathfrak{g}\right] dv. \qquad (143)$$

Das Zusatzdrehmoment in der zweiten Impulsgleichung (139) rührt also von der Abweichung der elektromagnetischen Impulsdichte vom durch c^2 dividierten Energiestrom her. Es verschwindet zwar für den leeren Raum, wirkt aber immer auf den bewegten, elektrisch oder magnetisch polarisierten Körper, sogar auch bei dem Verschwinden von $\frac{d\mathfrak{Q}}{dt}$. Bei einer gleichförmigen Translation muß ein solches Drehmoment elektromagnetischer Natur in jedem Volumelement der Materie einem elastischen Drehmoment das Gleichgewicht halten. Diesen Effekt wird man in der Tat bei den optischen Vorgängen sehen, wovon später die Rede sein soll.

In der eigentlichen Minkowskischen Elektrodynamik weicht nun der Ausdruck für den Impulssatz sowie für den Energiesatz von dem oben dargestellten etwas ab. Bei Minkowski findet man nämlich immer die Ansicht vertreten, daß den Größen, und zwar nur jenen, welche gegenüber den Lorentz-Transformationen invariant bleiben, oder welche auf der Geschwindigkeit der Körper normal sind, die physikalische Bedeutung zukommen soll. So vertrat im erläuterten mechanischen Prinzip die Rolle der virtuellen Verrückung nicht direkt die Variation der Koordinaten $\delta\boldsymbol{r}$, sondern ein anderer Vektor $\delta\boldsymbol{r}^{(m)}$ („Ruhverrückung"), der auf der Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ normal ist[1]), d. h. der für einen mitbewegten Beobachter als reiner Raumvektor erscheint. Es ist also

$$\delta\boldsymbol{r}^{(m)} = \delta\boldsymbol{r} + \boldsymbol{v}(\delta\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}). \qquad (144)$$

gesetzt.

1) Die Normalitätsbedingung lautet:

$$(\boldsymbol{v}\,\delta\boldsymbol{r}^{(m)}) = 0.$$

Ebenso ist angenommen, daß der Kraftvektor auf dem Bewegungsvektor normal ist. Wählt man für diesen zur Unterscheidung vom vorigen $\boldsymbol{K}$, die Bezeichnung $\boldsymbol{K}^{(m)}$, so muß die Bedingung

$$(\boldsymbol{K}^{(m)}\boldsymbol{v}) = 0 \tag{145}$$

erfüllt sein. Auch wird das Prinzip der virtuellen Verrückungen nunmehr statt Gleichung (126) heißen:

$$\int (\boldsymbol{K}^{(m)} \delta \boldsymbol{r}^{(m)}) d\boldsymbol{\Sigma} = \int (\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \delta \boldsymbol{r}^{(m)}) d\boldsymbol{\Sigma}. \tag{126'}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (144) ergibt sich hieraus

$$\int (\boldsymbol{K}^{(m)} \delta \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{\Sigma} = \int (\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \delta \boldsymbol{r}) d\boldsymbol{\Sigma} + \int (\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \boldsymbol{v})(\delta \boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}) d\boldsymbol{\Sigma}$$

und wegen der vollkommenen Willkürlichkeit von $\delta \boldsymbol{r}$ folgt:

$$\boldsymbol{K}^{(m)} = \mathbf{Div}\, \boldsymbol{T} + (\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \boldsymbol{v})\boldsymbol{v}. \tag{146}$$

Dies ist der von Minkowski angegebene Ausdruck der ponderomotorischen Kraft.

Die Gleichung (146) genügt nicht dem ersten Impulssatz von der Form (125), sondern hier tritt schon ein Zusatzglied $(\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \boldsymbol{v})\boldsymbol{v}$ auf. Da aber wegen Gleichung (125), (124b) und (141)

$$(\mathbf{Div}\, \boldsymbol{T}, \boldsymbol{v}) = (\boldsymbol{K}, \boldsymbol{v}) = \frac{1}{c\sqrt{1-\beta^2}} \{(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) + ii(q + \mathfrak{K}\mathfrak{v})\} =$$

$$= -\frac{q}{c\sqrt{1-\beta^2}}$$

ist, so beträgt die ponderomotorische Kraft in der Minkowskischen Theorie

$$\mathfrak{K}^{(m)} = \mathfrak{K} - \frac{q\mathfrak{v}}{c^2(1-\beta^2)}. \tag{147}$$

Es folgt daraus durch skalare Multiplikation von $\mathfrak{v}$

$$(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) + q = (\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) + \frac{q}{1-\beta^2},$$

und damit wird die Energiegleichung (120) in

$$\frac{q}{c(1-\beta^2)} + \frac{1}{c}(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) = -\frac{1}{c}\operatorname{div}\mathfrak{S} - \frac{\partial u}{\partial l} \tag{148}$$

umgeformt.

Hieraus geht hervor, daß in der Minkowskischen Elektrodynamik der Ausdruck für die Joulesche Wärme nicht durch die erste Gleichung von (121a), sondern durch

$$\frac{q}{c(1-\beta^2)} = \frac{1}{1-\beta^2}(\mathfrak{J}\mathfrak{E}^{(1)}) \tag{149}$$

gegeben ist. Eben gegen diese Folgerung aus dem letzten Kraftbegriffe wandte nun Abraham [64] wohl mit Recht ein: Es dürfte kaum möglich sein, das Auftreten eines Geschwindigkeitsfaktors in dem Ausdruck (149) mit den Vorstellungen zu vereinbaren, die man sich vom

Zustandekommen des Leitungsstromes macht. Es wird dann wieder der Gedanke naheliegen, daß die angeführte Forderung, daß der Kraftvektor in der Welt für einen mitbewegten Beobachter einem reinen Raumvektor entsprechen müsse, physikalisch nicht zulässig ist, und daß dagegen die Kraft auf die bewegten Körper überhaupt als der die Geschwindigkeit enthaltende Teil der Arbeitsleistung definiert und durch virtuelle Verrückungen in demselben System bestimmt werden könnte.

Es seien endlich die Transformationsformeln der betreffenden Größen erwähnt, welche leicht aus den Definitionsgleichungen (119), (121a, c, d) folgen. Dazu setzen wir abkürzungsweise:

$$\mathfrak{T}^{(1)} = \mathfrak{T} + \frac{1}{c^2}[[\mathfrak{v}\mathfrak{S}]] + [[\mathfrak{v}\mathfrak{g}]] - \frac{u}{c^2}[[\mathfrak{v}\mathfrak{v}]], \tag{150a}$$

$$\mathfrak{S}^{(1)} = \mathfrak{S} + (\mathfrak{v}\mathfrak{T}) - \mathfrak{v}u + \mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{g})\ ^{1)}, \tag{150b}$$

$$c^2\mathfrak{g}^{(1)} = c^2\mathfrak{g} - \mathfrak{v}u + (\mathfrak{v}\bar{\mathfrak{T}}) + \frac{\mathfrak{v}}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{S})\ ^{1)}, \tag{150c}$$

$$u^{(1)} = u - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{S}) - (\mathfrak{v}\mathfrak{g}) - \left(\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,\mathfrak{v}\mathfrak{T}\right). \tag{150d}$$

$$\mathfrak{K}^{(1)} = \mathfrak{K} - \frac{q\mathfrak{v}}{c^2(1-\beta^2)} = \mathfrak{K}^{(m)}. \tag{150e}$$

Dann sind:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{T}'_{\mathfrak{v}\mathfrak{v}} &= \frac{1}{1-\beta^2}\,\mathfrak{T}^{(1)}_{\mathfrak{v}\mathfrak{v}}, & \mathfrak{T}'_{\bar{\mathfrak{v}}\bar{\mathfrak{v}}} &= \mathfrak{T}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}\bar{\mathfrak{v}}}, \\ \mathfrak{T}'_{\mathfrak{v}\bar{\mathfrak{v}}} &= \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{T}^{(1)}_{\mathfrak{v}\bar{\mathfrak{v}}}, & \mathfrak{T}'_{\bar{\mathfrak{v}}\mathfrak{v}} &= \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{T}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}\mathfrak{v}}; \end{aligned}\right\} \tag{151a}$$

$$\frac{\mathfrak{S}'_{\mathfrak{v}}}{c'} = \frac{1}{c(1-\beta^2)}\,\mathfrak{S}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \quad \frac{\mathfrak{S}'_{\bar{\mathfrak{v}}}}{c'} = \frac{1}{c\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{S}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{151b}$$

$$c'\mathfrak{g}'_{\mathfrak{v}} = \frac{1}{1-\beta^2}\,c\mathfrak{g}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \quad c'\mathfrak{g}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,c\mathfrak{g}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{151c}$$

$$u' = \frac{1}{1-\beta^2}\,u^{(1)}; \tag{151d}$$

$$\frac{q'}{c'} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{q}{c}; \tag{151e}$$

$$\mathfrak{K}'_{\mathfrak{v}} = \sqrt{1-\beta^2}\,\mathfrak{K}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{K}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{K}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}}. \tag{151f}$$

---

1) Es bedeutet $(\mathfrak{v}\mathfrak{T})$ bzw. $(\mathfrak{v}\bar{\mathfrak{T}})$ das Vektorprodukt aus $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{T}$ bzw. $\bar{\mathfrak{T}}$:

$$(\mathfrak{v}\mathfrak{T})_j = \mathfrak{v}_x\mathfrak{T}_{jx} + \mathfrak{v}_y\mathfrak{T}_{jy} + \mathfrak{v}_z\mathfrak{T}_{jz}, \quad (\mathfrak{v}\bar{\mathfrak{T}})_j = \mathfrak{v}_x\mathfrak{T}_{xj} + \mathfrak{v}_y\mathfrak{T}_{yj} + \mathfrak{v}_z\mathfrak{T}_{zj},$$
$$(j = x, y, z),$$

in Analogie mit Gleichung (55).

§ 9. Elektrodynamische Folgerungen.

a) Die Erhaltung der Elektrizität. Aus der Transformationsgleichung (99e, f) folgt bei $\mathfrak{J}' = 0$:

$$\varrho' = \sqrt{1-\beta^2}\,\varrho.$$

Die Multiplikation mit dem korrespondierenden Volumelemente $dv = \sqrt{1-\beta^2}\,dv'$ in der Zeit t und die Integration über einen endlichen Raum ergibt dann

$$\int \varrho\, dv = \int \varrho'\, dv'. \tag{152a}$$

Die Elektrizitätsmenge bleibt gegenüber der Lorentz-Transformation invariant.

Aus der dritten Grundgleichung von (97) folgt allgemein:

$$\int \varrho\, dv = \int \mathfrak{D}_n df. \tag{152b}$$

Es ist auch schon im § 7 gezeigt worden, daß für die Bewegung der Elektrizität die Kontinuitätsgleichung (117) besteht. In üblicher Bezeichnungsweise lautet sie:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{1}{c}\operatorname{div}(\varrho\mathfrak{v}) + \operatorname{div}\mathfrak{J} = 0, \tag{153}$$

oder, über einen mitbewegten räumlichen Bereich v integriert,

$$\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int \varrho\, dv + \int \mathfrak{J}_n df = 0. \tag{153'}$$

b) Das Induktionsgesetz. Es ergibt sich aus der zweiten Grundgleichung (97) mit der Substitution (98a)

$$\operatorname{curl}\mathfrak{E}^{(1)} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \operatorname{curl}[\mathfrak{B}\mathfrak{v}]\right). \tag{154}$$

Integriert man diese Gleichung über eine mitbewegte Fläche f, so wird nach dem Stokesschen Satz

$$\oint \mathfrak{E}_s^{(1)} ds = -\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int \mathfrak{B}_n df, \tag{154'}$$

wo die linksstehende Linienintegration in solchem Sinne über die ganze Berandung s der Fläche auszuführen ist, daß der Umlauf eine Rechtsdrehung um die Flächennormale n darstellt.

Die Gleichung (154') entspricht dem Induktionsgesetz, und in diesem Sinne ist der Vektor $\mathfrak{E}^{(1)}$ als die „elektromotorische Kraft" zu bezeichnen (M. Laue [182]).

Vollkommen ähnlich leitet man für die elektrische Induktion ab:

$$\oint \mathfrak{H}_s^{(1)} ds = \int \left(\mathfrak{J} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\varrho\right)_n df + \frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int \mathfrak{D}_n df. \tag{155}$$

$\mathfrak{H}^{(1)}$ ist die „magnetomotorische Kraft". Diese beiden Vektoren $\mathfrak{E}^{(1)}$ und $\mathfrak{H}^{(1)}$ spielen in der Theorie der bewegten Körper an Stelle von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ wichtige Rollen.

c) Die Grenzbedingungen. Es sei vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeitskomponenten an der Grenzfläche der Körper keinen Sprung erleiden, so daß man sich das ganze System auf Ruhe transformiert denken kann. Für das mitbewegte Bezugssystem Σ' lauten dann bekanntlich die Grenzbedingungen:

$$\mathfrak{D}'_{n1} - \mathfrak{D}'_{n2} = \varrho'_f, \qquad \mathfrak{B}'_{n1} - \mathfrak{B}'_{n2} = 0, \tag{156a}$$

$$\mathfrak{E}'_{\bar{n}1} - \mathfrak{E}'_{\bar{n}2} = 0, \qquad \mathfrak{H}'_{\bar{n}1} - \mathfrak{H}'_{\bar{n}2} = 0. \tag{156b}$$

Der Index n bedeutet die Normalkomponente, der Index $\bar{n}$ die tangentiale Komponente. Die Indizes 1 bzw. 2 beziehen sich auf die beiden aneinander liegenden Körper. ϱ'_f ist die Flächendichte der wahren Ladung.

Durch einen ähnlichen Gedankengang, wie er bekanntlich zur Ableitung von Gleichung (156a, b) dient, kann man leicht die Grenzbedingungen für das System Σ unmittelbar aus den Gleichungen (152b), (154′) und den dazu dualen Gleichungen folgern. Dabei erhält man offenbar vier Bedingungen derselben Gestalt, und zwar treten nur die Vektoren $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{E}^{(1)}$, $\mathfrak{H}^{(1)}$ an Stelle von $\mathfrak{D}'$, $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{H}'$ und ϱ_f statt ϱ'_f auf; es ist also:

$$\mathfrak{D}_{n1} - \mathfrak{D}_{n2} = \varrho_f, \qquad \mathfrak{B}_{n1} - \mathfrak{B}_{n2} = 0, \tag{157a}$$

$$\mathfrak{E}^{(1)}_{\bar{n}1} - \mathfrak{E}^{(1)}_{\bar{n}2} = 0, \qquad \mathfrak{H}^{(1)}_{\bar{n}1} - \mathfrak{H}^{(1)}_{\bar{n}2} = 0. \tag{157b}$$

(Vgl. M. Laue [182]). Dieselben Bedingungen leiteten auch Einstein und Laub [54, Bem.] auf etwas anderem Wege ab.

d) Die Verknüpfungsgleichungen zwischen den elektromagnetischen Vektoren. Bei einem isotropen Körper besteht die Beziehung

$$\mathfrak{D}' = \varepsilon \mathfrak{E}', \qquad \mathfrak{B}' = \mu \mathfrak{H}', \tag{158}$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante, μ die magnetische Permeabilität ist. Diese Gleichungen transformieren sich wegen Gleichung (99a—d) auf die ähnlichen

$$\mathfrak{D}^{(1)} = \varepsilon \mathfrak{E}^{(1)}, \qquad \mathfrak{B}^{(1)} = \mu \mathfrak{H}^{(1)}. \tag{159}$$

e) Das Ohmsche Gesetz:

$$\mathfrak{J}' = \sigma \mathfrak{E}'$$

(σ die elektrische Leitfähigkeit) wird nach Gleichung (99e, f) transformiert auf

$$\mathfrak{J}_{\mathfrak{v}} = \sqrt{1-\beta^2}\, \sigma\, \mathfrak{E}^{(1)}_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\, \sigma\, \mathfrak{E}^{(1)}_{\bar{\mathfrak{v}}},$$

oder, vektoriell geschrieben,

$$\mathfrak{J} = \frac{\sigma}{\sqrt{1-\beta^2}} \left\{ \mathfrak{E}^{(1)} - \frac{1}{c^2}\, \mathfrak{v}\, (\mathfrak{v} \mathfrak{E}^{(1)}) \right\}. \tag{160}$$

Die Beziehung zwischen dem Strom und der elektromotorischen Kraft wird nur in sehr verwickelter Weise erklärt.

f) Die Joulesche Wärme. Der erste Ausdruck in Gleichung (121a) spricht das Joulesche Gesetz in derselben Form aus wie bei ruhenden Körpern, der Minkowskische Ansatz (Gleichung (149)) dagegen in einer hiervon verschiedenen Weise. Es geht aber aus dem ersteren Ausdruck eine merkwürdige Folgerung hervor, die der klassischen Mechanik ganz fremd war. Aus Gleichung (151f) ersieht man nämlich, daß dem Werte $\mathfrak{K}' = 0$ der endliche Betrag

$$\mathfrak{K}_{\mathfrak{v}} = \frac{\mathfrak{v} q}{c^2 \sqrt{1-\beta^2}} \tag{161}$$

entspricht. Während also ein von einem elektrischen Strom durchflossener ruhender Körper keine Kraftwirkung erleidet, ist das nicht mehr der Fall, wenn er von einem relativ zu ihm bewegten Beobachter betrachtet wird. Die Existenz einer derartigen Kraft, welche keine Änderung des Bewegungszustandes des Körpers anstrebt, sondern überhaupt nur der Energiezunahme entgegenwirkt, ist in der Tat ein auffallendes Ergebnis der Relativitätsmechanik, die auch zu einer neuen Auffassung von der Trägheit der Energie führen muß.

g) Der Röntgenstrom und die magnetische Wirkung eines bewegten Dielektrikums. Für diese Erscheinungen führt die Theorie zu Resultaten, die sich mit den Versuchen von Wilson, Eichenwald usw. vollkommen übereinstimmend erklären lassen. (Vgl. dazu einen in diesem Jahrbuch erschienenen Bericht von Herrn J. Laub [11].)

h) Die ponderomotorische Kraft. Einige Umformungen des Ausdruckes (121b) ergeben eine weitgehende Interpretation der ponderomotorischen Kraft. Es ist identisch

$$\begin{aligned} \mathrm{Div}\,[[\mathfrak{E}\mathfrak{D}]] &= \mathfrak{E}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{D} + (\mathfrak{D}\nabla)\mathfrak{E}, \\ \mathrm{Div}\,[[\mathfrak{H}\mathfrak{B}]] &= \mathfrak{H}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} + (\mathfrak{B}\nabla)\mathfrak{H}, \end{aligned}$$

und folglich hat man für den Ausdruck von $\mathfrak{K}$:

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{D} + \mathfrak{H}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} + (\mathfrak{D}\nabla)\mathfrak{E} + (\mathfrak{B}\nabla)\mathfrak{H} - \frac{1}{2}\nabla\{(\mathfrak{E}\mathfrak{D}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{B})\} - \frac{\partial}{\partial l}[\mathfrak{D}\mathfrak{B}]. \tag{162}$$

Nach den Hauptgleichungen (97) ist aber:

$$\mathfrak{E}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{D} = \mathfrak{E}\varrho, \qquad \mathfrak{H}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial l}[\mathfrak{D}\mathfrak{B}] = -[\mathfrak{D}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{E}] - [\mathfrak{B}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{H}] - [\mathfrak{J} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\varrho, \mathfrak{B}],$$

und ferner identisch:

$$[\mathfrak{D}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{B}] + (\mathfrak{D}\nabla)\mathfrak{E} = (\mathfrak{D}\nabla\mathfrak{E})\ ^{1)},$$
$$[\mathfrak{B}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{H}] + (\mathfrak{B}\nabla)\mathfrak{H} = (\mathfrak{B}\nabla\mathfrak{H})\ ^{1)}.$$

Infolgedessen wird die Gleichung (162):

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E}\varrho + \left[\mathfrak{J} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\varrho, \mathfrak{B}\right] + \frac{1}{2}(\mathfrak{D}\nabla\mathfrak{E}) - \frac{1}{2}(\mathfrak{E}\nabla\mathfrak{D}) + \\ + \frac{1}{2}(\mathfrak{B}\nabla\mathfrak{H}) - \frac{1}{2}(\mathfrak{H}\nabla\mathfrak{B}). \qquad (162')$$

In dieser Form kann man die physikalische Bedeutung jedes Anteils der ponderomotorischen Kraft angeben. Das erste Glied der rechten Seite stellt nämlich die an der elektrischen Ladung angreifende Kraft dar, das zweite die am elektrischen Leitungs- und Konvektionsstrome angreifende. Die auf ϱ bezügliche Kraft ist ausschließlich

$$\mathfrak{K}_\varrho = \varrho\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{B}]\right) = \varrho\mathfrak{E}^{(1)}, \qquad (163)$$

in Übereinstimmung mit der Vorstellung von der elektromotorischen Kraft $\mathfrak{E}^{(1)}$.

Die übrigen vier Glieder von Gleichung (162′) rühren von der Inhomogenität der Materie her, wie man im Falle der Ruhe einsieht. Denn bei ruhenden Körpern gelten die Beziehungen (158), woraus sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}(\mathfrak{D}'\nabla'\mathfrak{E}') - \frac{1}{2}(\mathfrak{E}'\nabla'\mathfrak{D}') &= -\frac{1}{2}|\mathfrak{E}'|^2\nabla'\varepsilon, \\ \frac{1}{2}(\mathfrak{B}'\nabla'\mathfrak{H}') - \frac{1}{2}(\mathfrak{H}'\nabla'\mathfrak{B}') &= -\frac{1}{2}|\mathfrak{H}'|^2\nabla'\mu. \end{aligned}\right\} \qquad (164)$$

Die erstere Kraft ist aber nichts anderes als die in der Elektrostatik bekannte.

i) Das Feld einer Punktladung. Als ein Beispiel für die Integration der Gleichung (116) wurde der Fall der bewegten Punktladung von Sommerfeld [77] untersucht.

Zweckmäßig benutzt man ein nach der Weltlinie der Punktladung orientiertes Bezugssystem. Das Bogenelement der Weltlinie sei mit $d\boldsymbol{r}_n$, das Element des zur Weltlinie normalen Raumes mit $d\boldsymbol{S}_n$ bezeichnet. Dann ist

$$d\boldsymbol{\Sigma} = d\boldsymbol{S}_n d\boldsymbol{r}_n. \qquad (165)$$

Führt man die Minkowskische Eigenzeit τ ein:

---

1) Es bedeutet:

$$\begin{aligned} (\mathfrak{D}\nabla\mathfrak{E})_j &= \mathfrak{D}_x\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{E}_x + \mathfrak{D}_y\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{E}_y + \mathfrak{D}_z\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{E}_z, \\ (\mathfrak{B}\nabla\mathfrak{H})_j &= \mathfrak{B}_x\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{H}_x + \mathfrak{B}_y\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{H}_y + \mathfrak{B}_z\frac{\partial}{\partial j}\mathfrak{H}_z, \end{aligned} \qquad (j = x, y, z)$$

$$d\tau = dt\sqrt{1 - \frac{|\mathfrak{q}|^2}{c^2}} = dt\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}\left(\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)}, \tag{166}$$

so wird, da $d\boldsymbol{r}_n = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2 + du^2}$ ist,

$$d\boldsymbol{r}_n = ic\,d\tau. \tag{167}$$

Es sei weiter der Vierervektor $\boldsymbol{q}$ durch

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{j}_1 \frac{dx}{d\tau} + \boldsymbol{j}_2 \frac{dy}{d\tau} + \boldsymbol{j}_3 \frac{dz}{d\tau} + \boldsymbol{j}_4 \frac{du}{d\tau} \tag{168a}$$

definiert, so daß

$$|\boldsymbol{q}| = ic \tag{168b}$$

ist. Dann entsteht die Beziehung:

$$ic\int \boldsymbol{P}\,d\boldsymbol{S}_n = ie\boldsymbol{q}, \tag{169}$$

wo

$$e = \int \varrho' dS$$

die Gesamtladung ist. Die Gültigkeit der Gleichung (169) kann man durch die folgende Betrachtung verifizieren. Man denke sich $\boldsymbol{P}$ in Komponenten nach der Weltlinie und senkrecht dazu zerlegt. Die letzteren verschwinden, die erstere wird nach Gleichung (103c) gleich $i\varrho'$, so daß die Größe auf der linken Seite gleich $-ce$ ist. Der Vektor $\boldsymbol{q}$ ist auch nach der Weltlinie der Ladung gerichtet, und seine Größe ist gleich ic, so daß die Größe der rechten Seite ebenfalls gleich $-ce$ ist.

Setzt man die Werte der betreffenden Größen aus Gleichung (165) und (169) in Gleichung (116) ein, so erhält man für den betrachteten Fall, wo $\boldsymbol{G} = 0$ ist,

$$4\pi^2 \boldsymbol{V}_0 = ie\int \frac{\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{R}|^2}\,d\tau. \tag{170}$$

Es sei nun der Punkt der Weltlinie, der von einem im Aufpunkt 0 konstruierten Kegel $\boldsymbol{R}^2 = 0$ ausgeschnitten wird, als Lichtpunkt von 0 bezeichnet. In dem Lichtpunkt selbst ist $\boldsymbol{R}^2 = 0$, in seiner Umgebung also

$$|\boldsymbol{R}|^2 = \tau\frac{\partial|\boldsymbol{R}|^2}{\partial\tau} = 2\tau\left(\boldsymbol{R}\frac{\partial\boldsymbol{R}}{\partial\tau}\right) = 2\tau(\boldsymbol{R}\boldsymbol{q}).$$

Nach dem Cauchyschen Residuensatz wird daher

$$\int\frac{\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{R}|^2}\,d\tau = \frac{\boldsymbol{q}}{2(\boldsymbol{R}\boldsymbol{q})}\int\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{\pi i\boldsymbol{q}}{(\boldsymbol{R}\boldsymbol{q})},$$

und demnach reduziert sich die Gleichung (170) auf

$$4\pi\boldsymbol{V}_0 = \frac{e\boldsymbol{q}}{(\boldsymbol{R}\boldsymbol{q})}. \tag{171}$$

Dies ergibt das Potential der punktförmigen Ladung e. Zur Berechnung der auf die Umgebung ausgeübten Kraft kann man sich noch

unmittelbar an die Formel (110) anschließen. Denken wir uns in der Umgebung des Aufpunktes 0 eine Ladungsverteilung von der Viererdichte $\boldsymbol{P}_0$, so bestimmt sich die elektrodynamische Kraft zu $(\boldsymbol{P}_0 \boldsymbol{F}_0)$, was nach Gleichung (110) für $\boldsymbol{G}=0$ folgendermaßen dargestellt wird:

$$2\pi^2(\boldsymbol{P}_0 \boldsymbol{F}_0)=\int\frac{(\boldsymbol{P}_0[\boldsymbol{R}\boldsymbol{P}])}{|\boldsymbol{R}|^4}\,d\boldsymbol{\Sigma}=\int\frac{(\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{P})\boldsymbol{R}-\boldsymbol{P}(\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{R})}{|\boldsymbol{R}|^4}\,d\boldsymbol{\Sigma}.$$

Dieses Integral verwandelt sich für eine Punktladung e mittels Gleichung (165) und (169) seinerseits in

$$2\pi^2(\boldsymbol{P}_0 \boldsymbol{F}_0)=ie\int\frac{(\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{q})\boldsymbol{R}-(\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{R})\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{R}|^4}\,d\tau. \tag{172}$$

Ist auch die Verteilung $\boldsymbol{P}_0$ punktförmig von der Gesamtladung e_0, so kann man die Gesamtkraft $\boldsymbol{K}_{ee_0}$, die e auf e_0 ausübt, folgendermaßen auffinden: Man multipliziere mit dem zur Weltlinie 0 normalen Raumelement $d\boldsymbol{S}$. Ist $\boldsymbol{q}_0$ der Geschwindigkeitsvektor von 0, so ergibt sich

$$2\pi^2\boldsymbol{K}_{ee_0}=2\pi^2\int(\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{F}_0)\,d\boldsymbol{S}=\frac{iee_0}{c}\int\frac{(\boldsymbol{q}_0\boldsymbol{q})\boldsymbol{R}-(\boldsymbol{q}_0\boldsymbol{R})\boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{R}|^4}\,d\tau. \tag{173}$$

Betrachten wir den einfachsten Fall, wo die beiden Punktladungen e und e_0 gegeneinander ruhen, so wird

$$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{q}_0,$$

und mit Rücksicht auf Gleichung (168b)

$$(\boldsymbol{q}_0\boldsymbol{q})=-c^2.$$

Die Integration in Gleichung (173) wird wieder nach dem Cauchyschen Satz ausgeführt und liefert

$$4\pi\boldsymbol{K}_{ee_0}=-ee_0c\,\frac{c^2\boldsymbol{R}+(\boldsymbol{q}\boldsymbol{R})\boldsymbol{q}}{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{R})^3}. \tag{174}$$

Dies entspricht dem Coulombschen Gesetz [1]).

Das Feld der Punktladung, die sich in der Hyperbelbewegung befindet, wurde auch von M. Born [125] und A. Sommerfeld [77] eingehend studiert.

§ 10. Elektrodynamik bewegter Körper vom Standpunkt der Elektronentheorie.

Bei Ableitung der Grundgleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper ging Minkowski auf rein phänomenologischem Wege vor.

---

1) Die rechte Seite wird noch übergeführt in

$$4\pi\boldsymbol{K}_{ee_0}=-ee_0\frac{\boldsymbol{R}'}{|\boldsymbol{R}'|^3},$$

wo $\boldsymbol{R}'$ der Vierervektor von e_0 nach e ist, der dem mitbewegten Beobachter synchron erscheint (Sommerfeld [77]).

Es wurden nämlich aus den Maxwellschen Gleichungen für ruhende Körper mit Hilfe des Postulats ihrer Invarianz gegenüber der Lorentz-Transformation die Grundgleichungen für bewegte Körper erschlossen. Es ist nun eine wichtige Frage, ob die letzteren sich auch aus den Vorstellungen der von Lorentz geschaffenen Elektronentheorie ergeben können.

Zur Beantwortung dieser Frage arbeitete P. Frank[58] nach einer der Lorentzschen analogen Methode der Mittelwertbildung über sehr viele Elektronen und Elektronenfelder. Es sind dabei zunächst das elektrische Feld $\mathfrak{e}$ und das magnetische Feld $\mathfrak{h}$ eines Elektrons, wie bekannt, zu bestimmen durch

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{Curl} \mathfrak{h} &= \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial l} + \frac{1}{c} \varrho_0 \mathfrak{q}, & \operatorname{Curl} \mathfrak{e} &= -\frac{\partial \mathfrak{h}}{\partial l}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{e} &= \varrho_0, & \operatorname{div} \mathfrak{h} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{175}$$

wo ϱ_0 die Ladungsdichte, $\mathfrak{q}$ die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Diese Feldgleichungen sollen für alle Koordinatensysteme unverändert gelten.

Die in einem Molekül enthaltenen Polarisationselektronen sollen die Ladungen $e_1, e_2, \ldots e_n$, und die vektoriellen Entfernungen $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots \mathfrak{r}_n$ aus den Gleichgewichtslagen besitzen. Sind $N_1, N_2, \ldots N_n$ Elektronen der genannten Art in der Volumeinheit enthalten, so hat man für die elektrische Polarisation der Volumeinheit zu setzen:

$$\mathfrak{P} = \sum_{i=1}^{n} N_i e_i \mathfrak{r}_i. \tag{176}$$

Der mittlere Polarisationsstrom durch die Flächeneinheit des mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegten Körpers wird durch

$$(\overline{\varrho \mathfrak{q}})_p = \frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \mathfrak{v} \operatorname{div} \mathfrak{P} + \operatorname{Curl} [\mathfrak{P} \mathfrak{v}]$$

gegeben, die mittlere Ladungsdichte der Polarisationselektronen durch

$$\bar{\varrho}_p = -\operatorname{div} \mathfrak{P}.$$

Ferner hat man, nach der gewöhnlichen elektronentheoretischen Auffassung, für die mittlere Dichte der Leitungselektronen $\bar{\varrho}_l$, für den Konvektionsstrom der freien Elektrizität $(\overline{\varrho \mathfrak{q}})_l$, bzw. für den von den Magnetisierungselektronen herrührenden elektrischen Strom $(\overline{\varrho \mathfrak{q}})_m$:

$$\bar{\varrho}_l = \varrho, \qquad (\overline{\varrho \mathfrak{q}})_l = \bar{\varrho} \mathfrak{v} = c \mathfrak{J}, \qquad (\overline{\varrho \mathfrak{q}})_m = c \operatorname{Curl} \mathfrak{M},$$

wo ϱ die Dichte der wahren Elektrizität, $\bar{\varrho}$ die der freien ist.

Die gesamte elektrische Dichte, bzw. der gesamte elektrische Strom, wird dann

$$\bar{\varrho} = \bar{\varrho}_l + \bar{\varrho}_p = \varrho - \operatorname{div} \mathfrak{P}, \tag{177a}$$

$$\overline{\varrho \mathfrak{q}} = (\overline{\varrho \mathfrak{q}})_l + (\overline{\varrho \mathfrak{q}})_p + (\overline{\varrho \mathfrak{q}})_m = \bar{\varrho} \mathfrak{v} + c \mathfrak{J} + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \mathfrak{v} \operatorname{div} \mathfrak{P} + \\ + \operatorname{Curl} [\mathfrak{P} \mathfrak{v}] + c \operatorname{Curl} \mathfrak{M}. \qquad (177\text{b})$$

Setzt man den Mittelwert von $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ bzw. ϱ_0 über alle Elektronen gleich $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$ bzw. $\bar{\varrho}$, so folgt aus Gleichung (175) durch Mittelwertbildung

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{Curl} \mathfrak{B} &= \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial l} + \frac{\bar{\varrho} \mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{J} + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial l} + \frac{\mathfrak{v}}{c} \operatorname{div} \mathfrak{P} + \frac{1}{c} \operatorname{Curl} [\mathfrak{P} \mathfrak{v}] \\ &\qquad + \operatorname{Curl} \mathfrak{M}, \\ \operatorname{Curl} \mathfrak{E} &= -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial l}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} &= \varrho - \operatorname{div} \mathfrak{P}, \qquad \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0. \end{aligned} \right\} (178)$$

Definiert man die Vektoren $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ wie folgt:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}, \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{B} - \mathfrak{M},$$

so geht das Gleichungssystem (178) über in

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{Curl} \mathfrak{H} &= \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial l} + \frac{1}{c} \varrho \mathfrak{v} + \mathfrak{J} + \operatorname{Curl} [\mathfrak{D} - \mathfrak{E}, \mathfrak{v}], \\ \operatorname{Curl} \mathfrak{E} &= -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial l}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{D} &= \varrho, \qquad \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0. \end{aligned} \right\} (178')$$

Die obige Überlegung folgt genau der Lorentzschen Theorie. Die Abweichungen von dieser treten erst bei den Verknüpfungsgleichungen zwischen den Feldstärken und den Verschiebungen auf. Zu deren Ableitung machte Frank zwar auch im Anschluß an Lorentz zwei weitere, in bezug auf das mitbewegte System geltende Annahmen:

A. Die Ablenkung der Polarisationselektronen aus ihrer Gleichgewichtslage ist proportional der auf sie wirkenden elektrischen Kraft.

B. Die Leitungselektronen nehmen unter dem Einfluß einer elektrischen Kraft einen dieser proportionalen Bewegungsvektor an.

Nur wurden im Gegensatz zu Lorentz an dieser Stelle die Grundvorstellungen der Relativitätstheorie vorausgesetzt. Aus diesen folgt: Die Anzahl $N_i dv$ der Polarisationselektronen i-ter Art innerhalb des Volumelements dv des von vornherein hervorgehobenen Systems muß der Anzahl $N_i' dv'$ innerhalb des korrespondierenden Volumelementes dv' des mitbewegten Systems gleich sein, also

$$N_i' dv' = N_i dv.$$

Da aber $dv = \sqrt{1 - \beta^2}\, dv'$, $\beta = \frac{|\mathfrak{v}|}{c}$ ist, so hat man immer:

$$N_i' = N_i \sqrt{1 - \beta^2}. \qquad (179)$$

Auch die Entfernungen der Polarisationselektronen aus ihren Ruhe-

lagen erscheinen nach Gleichungen (34a, b) verändert. Es ergeben sich daher

$$\mathfrak{P}_{\mathfrak{v}} = \sum_i N_i e_i \mathfrak{r}_{i\mathfrak{v}} = \sum_i N_i' e_i \mathfrak{r}'_{i\mathfrak{v}},$$

$$\mathfrak{P}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \sum_i N_i e_i \mathfrak{r}_{i\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \sum_i N_i' e_i \mathfrak{r}'_{i\bar{\mathfrak{v}}},$$

wenn man die Invarianz der Elektrizität annimmt. Durch Einführung der gestrichenen Größe

$$\mathfrak{P}' = (\varepsilon - 1)\,\mathfrak{E}' = \sum_i N_i' e_i \mathfrak{r}'_{i\bar{\mathfrak{v}}} \tag{180}$$

folgt daraus:

$$\mathfrak{P}_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{P}'_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{P}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \mathfrak{P}'_{\bar{\mathfrak{v}}}. \tag{181}$$

Die Annahme A wird folgendermaßen formuliert:

$$\mathfrak{r}'_i = \frac{e_i}{a_i} \mathfrak{E}',$$

wo a_i Proportionalitätskonstanten sind, und liefert die elektronentheoretische Bedeutung von ε:

$$\varepsilon = 1 + \sum_i \frac{e_i^2 N_i'}{a_i}. \tag{182}$$

Wir fragen nun nach der Beziehung zwischen dem Leitungsstrom $\mathfrak{J}$ und der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$. Es sei M_1 die Anzahl der Leitungselektronen von der Geschwindigkeit $c\mathfrak{q}_1$ und der Ladung e_1. Analoge Bedeutung mögen $M_2 \ldots M_m$, $\mathfrak{q}_2 \ldots \mathfrak{q}_m$, $e_2 \ldots e_m$ haben.

Wir führen die relativen Bewegungsvektoren $\mathfrak{w}_1, \mathfrak{w}_2 \ldots \mathfrak{w}_m$ durch

$$\mathfrak{w}_i = \left(\mathfrak{q}_i - \frac{\mathfrak{v}}{c}\right) \frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}_i|^2}} \tag{183}$$

ein. Dann ist nach Gleichung (42a, b) leicht zu beweisen:

$$\mathfrak{w}_{i\mathfrak{v}} = (1-\beta^2)\,\mathfrak{w}'_{i\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{w}_{i\bar{\mathfrak{v}}} = \sqrt{1-\beta^2}\,\mathfrak{w}'_{i\bar{\mathfrak{v}}}. \tag{184}$$

Es sei weiter als der Leitungsstrom $\mathfrak{J}$ definiert:

$$\mathfrak{J} = \sum_{i=1}^{m} M_i e\, \mathfrak{w}_i. \tag{185}$$

Da zwischen M_i und den entsprechenden M_i' die analogen Gleichungen wie Gleichung (179) bestehen, so erhält man

$$\mathfrak{J}_{\mathfrak{v}} = \sum_i M_i e_i \mathfrak{w}_{i\mathfrak{v}} = \sqrt{1-\beta^2} \sum M_i' e_i \mathfrak{w}'_{i\mathfrak{v}},$$

$$\mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \sum_i M_i e_i \mathfrak{w}_{i\bar{\mathfrak{v}}} = \sum M_i' e_i \mathfrak{w}'_{i\bar{\mathfrak{v}}},$$

und mit der Bezeichnung

$$\mathfrak{J}' = \sum M_i' e_i \mathfrak{w}'_i = \sigma \mathfrak{E}' \tag{185'}$$

ergibt sich

$$\mathfrak{J}_{\mathfrak{v}} = \sqrt{1-\beta^2}\, \mathfrak{J}'_{\mathfrak{v}}, \qquad \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{J}'_{\bar{\mathfrak{v}}}. \qquad (185''), (99e)$$

Die Annahme B, welche dargestellt wird durch

$$\mathfrak{w}'_i = \frac{e_i}{k_i} \mathfrak{E}',$$

liefert den Ansatz:

$$\sigma = \sum_i \frac{M'_i e_i^2}{k_i}. \qquad (186)$$

Endlich sei die Dichte ϱ der wahren elektrischen Ladung durch

$$\varrho = \sum_{i=1}^{m} M_i e_i \frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}} \qquad (187)$$

gegeben. Da aber, wie leicht gezeigt werden kann,

$$\frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}} = \frac{1 + \frac{1}{c}(\mathfrak{q}'\mathfrak{v})}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}'|^2}} \qquad (188)$$

ist, so erhält man

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left\{ \sum_i M_i' e_i \frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}'|^2}} + \sum M_i' e_i \frac{(\mathfrak{w}'\mathfrak{v})}{c} \right\},$$

woraus durch Einsetzung von

$$\varrho' = \sum_i M_i' e_i \frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}'|^2}}$$

folgt:

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left\{ \varrho' + \frac{1}{c}(\mathfrak{J}'\mathfrak{v}) \right\}. \qquad (189)$$

Blicken wir auf alle diese Ergebnisse zurück, so sehen wir, daß die drei letzten Gleichungen von (178') sowie die Beziehungen für $\mathfrak{J}$ und ϱ (Gleichungen (99e) und (189)) sich mit denen der Minkowskischen Theorie decken. Bloß die erste Grundgleichung und die Beziehungen (181) für $\mathfrak{P}$ nehmen etwas andere Formen an. Doch verschwinden auch diese Abweichungen mindestens für unmagnetisierbare Körper, für die allein man gegenwärtig auf dem elektronentheoretischen Wege eine vollständige Theorie bilden kann; man kann sich in der Tat leicht davon überzeugen, daß für $\mu = 1$ die erste Gleichung von (178') mit der ersten Gleichung von (97) und die Beziehungen (181) mit (101a) identisch werden.

Es ist jedoch noch sehr zu wünschen, daß eine vollkommenere Übereinstimmung zwischen der phänomenologischen und der Elektronentheorie für magnetisierbare Körper selbst aufgestellt werden wird. So

verwies Mirimanoff [59] darauf, daß die Lorentzschen Differentialgleichungen (178′) durch Einführung des Hilfsvektors

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{H} - \frac{1}{c}[\mathfrak{P}\mathfrak{v}] \tag{190}$$

in Gleichungen derselben Form wie die Minkowskischen gebracht werden können. Um das Postulat der Invarianz dieser letzten Gleichungen gegenüber der Gruppe der Lorentz-Transformationen aufrecht zu erhalten, müßte er aber statt Gleichung (99a—f) neue Transformationsgleichungen annehmen, in denen überall der Vektor $\mathfrak{U}$ statt des ursprünglichen $\mathfrak{H}$ vorkommt (vgl. Cunningham [71]). Die Verknüpfungsgleichungen zwischen den Feldstärken und den Verschiebungen lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{U}] &= \varepsilon\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{B}]\right), \\ \mathfrak{B} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}] &= \mu\left(\mathfrak{U} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{D}]\right). \end{aligned}\right\} \tag{191}$$

Die erste dieser Gleichungen unterscheidet sich von der entsprechenden Gleichung Minkowskis in Gleichung (159) nur durch Größen zweiter Ordnung in β, dagegen die zweite bereits durch Größen erster Ordnung. Man findet nämlich aus Gleichung (191) bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung:

$$\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H} - \frac{\mu - 1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}], \tag{192a}$$

während die zweite Gleichung von (159) bei derselben Annäherung

$$\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H} - \frac{\varepsilon\mu - 1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}] \tag{192b}$$

ergibt. Die Entscheidung läßt sich also z. B. durch ein von Einstein und Laub [54] vorgeschlagenes Experiment über das Verhalten des bewegten Dielektrikums herbeiführen.

Unabhängig von Frank und Mirimanoff gelang es auch M. Born [68], die Grundgleichungen vom Standpunkte der Elektronentheorie aus abzuleiten, indem er die Gedankengänge verfolgte, die Minkowski selbst kurze Zeit vor seinem Tode gesprächsweise seinen Fachgenossen mitteilte. Den Ausgangspunkt der Gedankengänge bildeten die im leeren Raum geltenden elektromagnetischen Grundgleichungen, die man nach Gleichung (104a′, b) so ausdrücken kann:

$$\mathbf{Div}\, F = P, \qquad \mathbf{Div}\, F^* = 0. \tag{193}$$

Es wurde nun, statt die Mittelwerte der von den Elektronen herrührenden Effekte zu berechnen, eine Reihenentwicklung nach einem Parameter Θ ausgeführt, der die mittlere Verschiebung der Elektronen

aus ihren Ruhelagen im Innern der Materie mißt. Der Ausdruck des von den Polarisations- und Magnetisierungselektronen gebildeten Konvektionsstromes der Elektrizität wurde also in einer Potenzreihe nach $\boldsymbol{\Theta}$ entwickelt, und zwar wurden dabei als solche Glieder, denen überhaupt eine physikalische Bedeutung zukommt, nur die berücksichtigt, die in $\boldsymbol{\Theta}$ linear und quadratisch sind. Nach Ausrechnung der Koeffizienten von $\boldsymbol{\Theta}$ konnten diese Glieder in eine Summe der vierdimensionalen Vektordivergenzen zweier Sechservektoren übergeführt werden, die $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ heißen sollen. Ist übrigens $\boldsymbol{I}$ ein Vierervektor, der aus dem Leitungsstrom und der Ladungsdichte gemäß der Gleichung

$$\boldsymbol{I} = j_1 \mathfrak{J}_x + j_2 \mathfrak{J}_y + j_3 \mathfrak{J}_z + j_4 \frac{i\varrho}{\sqrt{1-\frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} \tag{194}$$

konstruiert wird, so läßt sich der gesamte Viererstrom $\boldsymbol{P}$ aus den Strömen von Leitungs-, Polarisations- und Magnetisierungselektronen folgendermaßen zusammensetzen:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{I} - \mathbf{Div}(\boldsymbol{L} + \boldsymbol{M}). \tag{195}$$

Setzt man diesen Ausdruck (195) in (193) ein, und setzt man ferner

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{F} + \boldsymbol{L} + \boldsymbol{M}, \tag{196}$$

so gewinnt man die Grundgleichungen für ponderable Körper:

$$\mathbf{Div}\,\boldsymbol{H} = \boldsymbol{I}, \qquad \mathbf{Div}\,\boldsymbol{F}^* = 0. \tag{197}$$

in formaler Übereinstimmung mit den Minkowskischen Gleichungen (104a, b).

Die Verknüpfungsgleichungen zwischen den betreffenden Vektoren weichen allerdings wieder von Gleichung (159) ab. Für die Raumvektoren $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{R}$ bzw. $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{Q}$, die sich als die dreidimensionalen Komponenten von $\boldsymbol{L}$ bzw. $\boldsymbol{M}$ durch

$$\begin{aligned}\boldsymbol{L} = [j_2 j_3]\mathfrak{R}_x + [j_3 j_1]\mathfrak{R}_y + [j_1 j_2]\mathfrak{R}_z - [j_1 j_4]i\mathfrak{P}_x - [j_2 j_4]i\mathfrak{P}_y - \\ - [j_3 j_4]i\mathfrak{P}_z\\ \boldsymbol{M} = -[j_2 j_3]\mathfrak{M}_x - [j_3 j_1]\mathfrak{M}_y - [j_1 j_2]\mathfrak{M}_z - [j_1 j_4]i\mathfrak{Q}_x - \\ - [j_2 j_4]i\mathfrak{Q}_y - [j_3 j_4]i\mathfrak{Q}_z,\end{aligned} \tag{198a}$$

erklären lassen, fand nämlich Born:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P} &= \frac{\mathfrak{P}' - \frac{\mathfrak{v}}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{P}')}{\sqrt{1-\beta^2}}, & \mathfrak{R} &= \frac{[\mathfrak{v}\mathfrak{P}']}{c\sqrt{1-\beta^2}},\\ \mathfrak{M} &= \frac{\mathfrak{M}' - \frac{\mathfrak{v}}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{M}')}{\sqrt{1-\beta^2}}, & \mathfrak{Q} &= \frac{[\mathfrak{v}\mathfrak{M}']}{c\sqrt{1-\beta^2}},\end{aligned}\right| \tag{198b}$$

wo $\mathfrak{P}'$ und $\mathfrak{M}'$ die dielektrische Polarisation und die Magnetisierung im mitbewegten System bedeuten. Unter $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ sind, da sie bei verschwindendem $\mathfrak{v}$ bzw. in $\mathfrak{P}'$ und $\mathfrak{M}'$ übergehen, die diesen letzteren Ruhvektoren entsprechenden Größen zu verstehen. Den Vektor $\mathfrak{R}$ bezeichnete Born als Anlaß zur Entstehung des Röntgenstromes als Röntgenvektor, der Vektor $\mathfrak{Q}$ gibt auch analog Anlaß zu elektrostatischen Wirkungen magnetisierter bewegter Körper. Die Beziehung (196) wird wegen Gleichung (103b), (105) und (198a) zerlegt in

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} + \mathfrak{P} + \mathfrak{R}, \\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{B} - \mathfrak{M} + \mathfrak{Q}, \end{aligned}\right\} \qquad (199)$$

die an Stelle der früheren Gleichungen (100) stehen.

Bei Vernachlässigung aller in $\frac{\mathfrak{v}}{c}$ quadratischen Glieder entsteht

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} + \mathfrak{P} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{M}], \\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{B} - \mathfrak{M} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{P}]. \end{aligned}\right\} \qquad (199')$$

Das Auftreten der Glieder $\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{M}]$ und $\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{P}]$ erscheint uns ganz befremdend und erklärt sich wohl kaum nach den naturgemäßen Vorstellungen der Elektronentheorie.

Es scheint nun allgemein, daß die Dielektrizitätskonstante ε und die magnetische Permeabilität μ zwei voneinander unabhängige materielle Konstanten sind, so daß man jeder von ihnen einen bestimmten Wert zugeschrieben denken kann. Für $\varepsilon = 1$ sowie $\mu = 1$ ergibt sich natürlich im mitbewegten System $\mathfrak{D}' = \mathfrak{E}'$ bzw. $\mathfrak{B}' = \mathfrak{H}'$ ganz unabhängig voneinander. Dasselbe gilt allerdings bei den vorstehenden Theorien, also der Minkowskischen, der Mirimanoffschen, der Bornschen, nicht mehr für bewegte Körper. Es folgt also aus Gleichungen (159), (191) sowie auch aus (199'), daß für $\varepsilon = 1$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}, \mathfrak{B} - \mathfrak{H}]$$

wird, wenn man sich auf Glieder erster Ordnung in $\frac{\mathfrak{v}}{c}$ beschränkt. Infolgedessen würde ein nicht dielektrisch, sondern nur magnetisch polarisierbarer Körper sich bei seiner Bewegung genau so verhalten wie eine Substanz mit der von 1 verschiedenen Dielektriziätskonstante [1]).

---

1) Bei einer Elektrodynamik von Hassé [72] ist neben der Invarianz der Maxwellschen Gleichungen auch die Forderung berechtigt, daß sich

Am Schlusse dieses Paragraphen möchte der Referent Gelegenheit nehmen, ein neues System der Elektrodynamik auseinanderzusetzen, das sich als durchaus mit dem Relativitätspostulat sowie mit den Vorstellungen der Elektronentheorie verträglich erweisen lassen wird. Es sei zunächst die Invarianz der Feldgleichungen im Äther verlangt. Die Transformationsgleichungen für die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ und die Ladungsdichte ϱ lauten dann:

$$\mathfrak{E}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{E}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{E}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(\mathfrak{E}+\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]\right)_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{200a}$$

$$\mathfrak{H}'_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{H}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{H}'_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(\mathfrak{H}-\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]\right)_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{200b}$$

$$\varrho' = \sqrt{1-\beta^2}\,\varrho. \tag{200c}$$

Nach den Grundvorstellungen der Elektronentheorie unterscheidet sich das elektromagnetische Feld innerhalb der Materie durch nichts von jenem des leeren Raumes. Somit können wir wohl mit Recht annehmen, daß die Gleichungen (200a, b) auch für das Feld innerhalb der Materie immer gültig bleiben.

Für ruhende materielle Körper können nun die Maxwellschen Gleichungen (96) auf bekannte Weise auch elektronentheoretisch begründet werden. Transformiert man die genannten Gleichungen (96) unter Zugrundelegung der Lorentz-Transformation (3a, b) auf das ungestrichene System, so erhält man mit Rücksicht auf (200a, b):

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{Curl}\mathfrak{H} &= \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{1}{c}\varrho\mathfrak{v} + \mathfrak{J} + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \frac{1}{c}\operatorname{Curl}[\mathfrak{P}\mathfrak{v}], \\ \operatorname{Curl}\mathfrak{E} &= -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} - \frac{1}{c}\operatorname{Curl}[\mathfrak{M}\mathfrak{v}], \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} &= \varrho - \operatorname{div}\mathfrak{P}, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{H} = -\operatorname{div}\mathfrak{M}, \end{aligned}\right\} \tag{201}$$

wobei gesetzt wird:

$$\mathfrak{P}_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{P}'_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{P}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathfrak{P}'_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{202a}$$

$$\mathfrak{M}_{\mathfrak{v}} = \mathfrak{M}'_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{M}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^3}}\,\mathfrak{M}'_{\bar{\mathfrak{v}}}; \tag{202b}$$

$$\mathfrak{J}_{\mathfrak{v}} = \sqrt{1-\beta^2}\,\mathfrak{J}'_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{J}'_{\bar{\mathfrak{v}}}: \tag{202c}$$

---

für $\varepsilon = 1$ bzw. $\mu = 1$ stets $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H} = \mathfrak{B}$ ergeben soll. Damit gelangte Hassé aber nicht zur Lorentz-Transformation, sondern zu einer neuen Gruppe der Raumzeittransformationen, welche durch

$$t = \sqrt{1-\beta^2}\left(t' - (1-\beta^2)\frac{\beta}{c}x'\right), \quad x = \frac{x'}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad y = y', \quad z = z'$$

charakterisiert ist.

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(\varrho' + \frac{1}{c} (\mathfrak{v}\mathfrak{J}')\right). \tag{202d}$$

Setzt man weiter $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{M}$, so gelangen diese Gleichungen (201) und (202a, c, d) mit den früher elektronentheoretisch abgeleiteten Gleichungen (178), (181), (185″), (189) zur Übereinstimmung, nur mit Ausnahme des Auftretens des Gliedes $-\frac{1}{c}\operatorname{Curl}[\mathfrak{M}\mathfrak{v}]$ in der zweiten Grundgleichung.

Das Auftreten dieses letzten Gliedes ist jedoch andererseits wegen der Dualität der elektrischen und magnetischen Erscheinungen in Analogie mit dem Röntgenstrom zu erwarten.

Die Verknüpfungsgleichungen zwischen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$ lauten jetzt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \mathfrak{E} + (\varepsilon - 1)\,\frac{\mathfrak{E}^{(0)} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}^{(0)}\right)}{1-\beta^2}, \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{H} + \mathfrak{M} = \mathfrak{H} + (\mu - 1)\,\frac{\mathfrak{H}^{(0)} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{H}^{(0)}\right)}{1-\beta^2}, \end{aligned}\right\} \tag{203}$$

wo

$$\mathfrak{E}^{(0)} = \mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}], \qquad \mathfrak{H}^{(0)} = \mathfrak{H} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}] \tag{204}$$

gesetzt ist.

Die Gleichungen (203) gehen für $\varepsilon = 1$ und $\mu = 1$ in $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$ über.

Wenn man in Gleichung (201) statt der partiellen Differentialquotienten von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ nach der Zeit l die totalen Differentialquotienten einführt, so reduzieren sich die zwei ersteren Grundgleichungen auf

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{Curl}\mathfrak{H} &= \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial l} + \frac{1}{c}\,\bar{\varrho}\mathfrak{v} + \mathfrak{J} + \frac{d\mathfrak{P}}{dl}, \\ \operatorname{Curl}\mathfrak{E} &= -\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial l} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{div}\mathfrak{H} - \frac{d\mathfrak{M}}{dl}. \end{aligned}\right\} \tag{205}$$

Multipliziert man die erste Gleichung von (205) mit $\mathfrak{E}$, die zweite mit $\mathfrak{H}$, und subtrahiert, so erhält man

$$\mathfrak{E}\operatorname{curl}\mathfrak{H} - \mathfrak{H}\operatorname{curl}\mathfrak{E} - \mathfrak{E}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial l} - \mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial l} - \mathfrak{E}\frac{d\mathfrak{P}}{dl} - \mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{M}}{dl} =$$
$$= \mathfrak{J}\mathfrak{E} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\bar{\varrho} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{H}\operatorname{div}\mathfrak{H},$$

oder, nach einiger Umformung,

$$-\operatorname{div}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] - \mathfrak{E}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial l} - \mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial l} - \mathfrak{E}^{(0)}\frac{d\mathfrak{P}}{dl} - \mathfrak{H}^{(0)}\frac{d\mathfrak{M}}{dl} =$$

$$= \mathfrak{J}\mathfrak{E}^{(0)} + \frac{\mathfrak{v}}{c}(\mathfrak{E}^{(0)}\bar{\varrho} + \mathfrak{H}^{(0)}\operatorname{div}\mathfrak{H}) + \frac{\mathfrak{v}}{c}\left[\mathfrak{J} + \frac{d\mathfrak{P}}{dl}, \mathfrak{H}\right] -$$

$$- \frac{\mathfrak{v}}{c}\left[\frac{d\mathfrak{M}}{dl}, \mathfrak{E}\right]. \qquad (206)$$

Dies ist nichts anderes als die Energiegleichung. Durch die Ansätze:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathfrak{S}}{c} = [\mathfrak{E}\mathfrak{H}], \qquad \frac{q}{c} = \mathfrak{J}\mathfrak{E}^{(0)}, \\ &u = u_e + u_m, \qquad u_e = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2), \\ &\frac{du_m}{dl} = \mathfrak{E}^{(0)}\frac{d\mathfrak{P}}{dl} + \mathfrak{H}^{(0)}\frac{d\mathfrak{M}}{dl}, \end{aligned}\right\} \qquad (207)$$

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E}^{(0)}(\varrho - \operatorname{div}\mathfrak{P}) - \mathfrak{H}^{(0)}\operatorname{div}\mathfrak{M} + \left[\mathfrak{J} + \frac{d\mathfrak{P}}{dl}, \mathfrak{H}\right] + \left[\mathfrak{E}, \frac{d\mathfrak{M}}{dl}\right], \qquad (208)$$

nimmt also die Gleichung (206) dieselbe Form wie Gleichung (120) an. Die Bedeutung der Ansätze (207) und (208) dürfte man wohl anschaulich interpretieren. Höchst interessant und bemerkenswert ist dabei der Ausdruck der ponderomotorischen Kraft $\mathfrak{K}$. Daß die ponderomotorische Kraft, welche ein von elektrischem Leitungsstrom durchflossener Körper im magnetischen Felde erleidet, nicht durch $[\mathfrak{J}\mathfrak{B}]$, sondern durch $[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]$ gegeben werden muß, wurde bereits von Einstein und Laub [56] aus anderem Grunde behauptet. Sie folgerten dort auch die Existenz der Kräfte $\left[\frac{d\mathfrak{P}}{dl}\mathfrak{H}\right]$ und $\left[\mathfrak{E}\frac{d\mathfrak{M}}{dl}\right]$ aus der Identität des Leitungsstromes und des Polarisationsstromes in elektronentheoretischem Sinne sowie aus der Dualität der elektrischen und der magnetischen Wirkungen. Diese Behauptungen koinzidieren vollkommen mit unseren Ergebnissen. Unsere Formel (208) fordert übrigens sowohl die Wirkung der elektromotorischen Kraft $\mathfrak{E}^{(0)}$ auf die Polarisationselektronen $-\operatorname{div}\mathfrak{P}$ wie die Wirkung der magnetomotorischen Kraft $\mathfrak{H}^{(0)}$ auf die Magnetisierung $-\operatorname{div}\mathfrak{M}$.

Endlich läßt sich die Impulsgleichung von der Form (121b) aus Gleichung (208) herleiten, und zwar hat man jetzt zu setzen:

$$\mathfrak{T} = [[\mathfrak{E}\mathfrak{E}]] + [[\mathfrak{H}\mathfrak{H}]] - \frac{1}{2}[[(\mathrm{i}_x + \mathrm{j}_y + \mathrm{k}_z)(\mathrm{i}_x + \mathrm{j}_y + \mathrm{k}_z)]](\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2), \qquad (209\,\mathrm{a})$$

$$\mathfrak{g} = \frac{1}{c}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]. \qquad (209\,\mathrm{b})$$

Hiernach herrschen also überall die **Maxwell**schen fiktiven Spannungen und überall die Beziehung:

$$\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2}. \tag{210}$$

Der Welttensor $\boldsymbol{T}$ wird also vollkommen symmetrisch, und infolgedessen verschwindet das Zusatzdrehmoment $\int(\overline{\mathfrak{T}} - \mathfrak{T})dv$ im Momentensatz (Gleichung (136) sowie (139)).

Die vorstehenden Entwicklungen dürften genügen, um zu zeigen, daß die sämtlichen, gegen die Relativitätselektrodynamik erhobenen Einwände bei unserem System völlig beseitigt werden können. Man dürfte nun wohl dazu neigen, diesem letzteren eine größere Wahrscheinlichkeit zuzugestehen.

§ 11. Optische Phänomene.

a) Das **Doppler**sche Prinzip. Der elektrische sowie der magnetische Vektor einer ebenen monochromatischen Lichtwelle von der Frequenz ν enthält den komplexen Faktor

$$e^{i\frac{\nu}{c}\left\{l - \frac{c}{|\mathfrak{V}|}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})\right\}}, \tag{211}$$

wo $\mathfrak{V}$ die Geschwindigkeit der Lichtwelle im betrachteten Medium[1]), $\mathfrak{n}$ den Einheitsvektor nach der Wellennormalen bedeutet. Der Satz der Invarianz des Ausdruckes (211) gegenüber der **Lorentz**-Transformation (3a, b) liefert nun die Bedingungen:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{\nu'}{c'}\left(1 + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{|\mathfrak{V}'|}\right), \tag{212a}$$

$$\frac{c}{|\mathfrak{V}|}(\mathfrak{n}\mathfrak{v}_1) = \frac{\frac{c'}{|\mathfrak{V}'|}(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta}{1 + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{|\mathfrak{V}'|}}, \quad \frac{c}{|\mathfrak{V}|}(\mathfrak{n}\bar{\mathfrak{v}}_1) = \sqrt{1-\beta^2}\,\frac{\frac{c'}{|\mathfrak{V}'|}(\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)}{1 + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{|\mathfrak{V}'|}}. \tag{212b}$$

Hier besitzen die gestrichenen Größen die analogen Bedeutungen wie die ungestrichenen. $\mathfrak{v}_1$ bzw. $\bar{\mathfrak{v}}_1$ ist der Einheitsvektor in der Bewegungsrichtung $\mathfrak{v}$ bzw. in der dazu senkrechten Richtung.

Die Gleichung (212a) stellt das **Doppler**sche Prinzip in erweitertem Sinne dar.

Man findet in dieser Gleichung die Unterscheidung zwischen den

---

1) Das Medium sei als ein isotropes vorausgesetzt. Es möge im gestrichenen Bezugssystem Σ' ruhen, sich also in bezug auf das System Σ mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegen.

beiden, in § 3, c besprochenen Postulaten, also entweder $c = c'$ oder $c = \frac{c'}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Nach dem ersteren tritt sogar für den speziellen Fall $(\mathfrak{n}\mathfrak{v}_1) = 0$, wo also die Lichtwelle sich im ungestrichenen System Σ senkrecht zur Bewegungsrichtung des Mediums fortpflanzt, ein Doppler-Effekt nach der Gleichung:

$$\nu = \frac{\nu'}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

auf, während ein solcher nach dem letzteren Postulate fehlt, d. h. $\nu = \nu'$ ist. Die experimentelle Entscheidung ist allerdings überhaupt nicht durch Messung der Wellenlängen[1]), sondern wieder nur durch direkte Messung der Frequenzen oder der Lichtgeschwindigkeiten möglich.

Aus Gleichung (212 b) ergibt sich für die Geschwindigkeit der Wellennormale:

$$\mathfrak{V} = \mathfrak{n} c \frac{1 + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{|\mathfrak{V}'|}}{\sqrt{(1-\beta^2)\left(\frac{c'^2}{|\mathfrak{V}'|^2} - 1\right) + \left(1 + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{|\mathfrak{V}'|}\right)^2}}. \tag{213}$$

b) Der Lichtstrahl und das Aberrationsgesetz. Die Beziehung zwischen der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}'$ und der magnetischen $\mathfrak{H}'$ einer Lichtwelle folgt bekanntlich aus den Grundgleichungen als:

$$\mathfrak{H}' = [\mathfrak{n}'\mathfrak{E}']\sqrt{\varepsilon\mu}.$$

Dadurch kann man den Poyntingschen Vektor $\mathfrak{S}$ in seiner Abhängigkeit von dem Richtungsvektor $\mathfrak{n}'$ erhalten, indem man ihn einmal durch $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$, dann $\mathfrak{H}'$ durch $\mathfrak{n}'$ und $\mathfrak{E}'$ ausdrückt. Setzt man für den Brechungsindex

$$\sqrt{\varepsilon\mu} = \frac{c'}{|\mathfrak{V}'|} = n, \tag{214}$$

so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}_\mathfrak{v} &= \frac{cn\mathfrak{E}'^2}{1-\beta^2}\left((\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta n\right)\left(1 + \frac{n}{c}(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})\right), \\ \mathfrak{S}_{\bar{\mathfrak{v}}} &= \frac{cn\mathfrak{E}'^2}{\sqrt{1-\beta^2}}(\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)\left(1 + \frac{n}{c}(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})\right). \end{aligned}\right\} \tag{215}$$

Die Richtung $\mathfrak{s}$ des Lichtstrahls wird bestimmt durch

$$\mathfrak{S}_\mathfrak{v} : \mathfrak{S}_{\bar{\mathfrak{v}}} = (\mathfrak{s}\mathfrak{v}_1) : (\mathfrak{s}\bar{\mathfrak{v}}_1) = (\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta n : (\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)\sqrt{1-\beta^2}.$$

Der Strahl weicht also von der Wellennormalen ab. Die Geschwindigkeit $\mathfrak{W}$ des Lichtstrahls beträgt:

1) Die Verschiebungen der Wellenlängen werden nach den beiden fraglichen Auffassungen einander gleich.

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{s} c \frac{\sqrt{((\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta n)^2 + (1-\beta^2)(1-(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1)^2)}}{n + \frac{(\mathfrak{n}'\mathfrak{v})}{c}}. \tag{216}$$

Im Falle $\mathfrak{n}' = \mathfrak{v}_1$ wird

$$\mathfrak{W}_{(\mathfrak{v})} = \mathfrak{V}_{(\mathfrak{v})} = \mathfrak{v}_1 c \frac{1+\beta n}{n+\beta} = \mathfrak{v}_1 \frac{c}{n}\left\{1 + \beta n\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) + \cdots\right\},$$

und man findet für den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten den bekannten Wert.

Es ist bemerkenswert, daß für die Bewegung des Lichtstrahls das Additionstheorem (42a) der Geschwindigkeiten gilt, denn der Ausdruck für $\mathfrak{q}$ kann darin durch Einsetzen von $\mathfrak{q}' = \frac{\mathfrak{n}'}{n}$ leicht mit der rechten Seite von Gleichung (216) identifiziert werden.

Das Aberrationsgesetz lautet nun in seiner allgemeinsten Form: Es sei eine Lichtquelle im System Σ' ruhend. Ein Beobachter in Σ' beurteilt diese Lichtquelle nach einer Richtung $-\mathfrak{n}'$. Ein anderer Beobachter in Σ findet sich in einem gewissen Moment gerade mit dem genannten Beobachter in Σ' koinzidierend. Dann muß die wahre Richtung vom Beobachter nach dem Ort der Lichtquelle in bezug auf Σ durch den Richtungsvektor $-\mathfrak{n}$ gegeben werden. Vom Beobachter in Σ wird aber die Quelle nicht in dieser Richtung $-\mathfrak{n}$, sondern in der entgegengesetzten Strahlrichtung $-\mathfrak{s}$ wahrgenommen. Den Winkel zwischen $\mathfrak{n}'$ und $\mathfrak{s}$ nennt man den Aberrationswinkel.

c) Beziehung zwischen der Wellennormalen und dem Strahl. Betrachtet man einen Vektor $[\mathfrak{D}\mathfrak{B}]$ der Lichtwelle im bewegten Medium, so kann man diesen in seiner Abhängigkeit von $\mathfrak{n}'$ analog wie Gleichung (215) folgendermaßen finden:

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{D}\mathfrak{B}]_{\mathfrak{v}} &= \frac{n\mathfrak{E}'^2}{1-\beta^2}(n(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta)(n + \beta(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1)), \\ [\mathfrak{D}\mathfrak{B}]_{\bar{\mathfrak{v}}} &= \frac{n^2\mathfrak{E}'^2}{\sqrt{1-\beta^2}}(\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)(n + \beta(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1)). \end{aligned}\right\} \tag{217}$$

Hieraus folgt:

$$[\mathfrak{D}\mathfrak{B}]_{\mathfrak{v}} : [\mathfrak{D}\mathfrak{B}]_{\bar{\mathfrak{v}}} = n(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta : n(\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)\sqrt{1-\beta^2}. \tag{218a}$$

Andererseits hat man aber für die Richtung $\mathfrak{n}$ der Wellennormalen aus Gleichung (212b) mit Rücksicht auf Gleichung (214)

$$(\mathfrak{n}\mathfrak{v}_1) : (\mathfrak{n}\bar{\mathfrak{v}}_1) = n(\mathfrak{n}'\mathfrak{v}_1) + \beta : n(\mathfrak{n}'\bar{\mathfrak{v}}_1)\sqrt{1-\beta^2}. \tag{218b}$$

Die Vergleichung der beiden letzten Beziehungen (218a) und (218b) zeigt, daß die Wellennormale parallel zum Vektor $[\mathfrak{D}\mathfrak{B}]$ gerichtet ist.

Daraus geht noch hervor, daß die Vektoren $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{B}$ sich immer in Transversalwellen fortpflanzen können, während dies für die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ allgemein im bewegten Medium nicht der Fall ist. Hinsichtlich mehrerer Eigenschaften verhält sich also ein bewegtes isotropes Medium genau so wie ein kristallinisches.

Es ist hier zu bemerken, daß nach der Minkowskischen Elektrodynamik der Vektor $\frac{1}{c}[\mathfrak{D}\mathfrak{B}]$ die Impulsstrahlung darstellt, während der Vektor $c[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$ als die Energiestrahlung aufzufassen ist. Daran anknüpfend hat das Drehmoment $\mathfrak{T}-\mathfrak{T}$ bei Bewegung des Mediums einen endlichen Wert. Wenn dies der Tatsache entsprechen würde, so müßte dasselbe auch für ein ruhendes kristallinisches Medium gelten. Hoffentlich wird man also zunächst bei solchen Körpern eine experimentelle Entscheidung treffen können.

d) Andere Anwendungen. Man findet außer den oben erwähnten noch mehrere Anwendungen der Relativitätstheorie auf verschiedene optische Probleme. So wurden die Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung von M. Laue [90], die Dispersion und die Extinktion des Lichtes in leuchtenden Gasen [91 u. 92], die magnetooptischen Effekte in leuchtenden Gasen [93] von J. Laub, die Reflexion, die Brechung, der Strahlungsdruck auf bewegte Flächen und das thermodynamische Verhalten des Strahlenbündels von A. Scheye [94] sowie von J. Ishiwara [95 u. 129] diskutiert. Bezüglich aller Einzelheiten muß hier auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

IV. Thermodynamik und Dynamik.

§ 12. Thermodynamische Systeme.

Die allgemeine Thermodynamik bewegter Systeme wurde zuerst von Planck [107] auch auf Grund der Relativitätstheorie entwickelt. Den Ausgangspunkt bildet dabei die Formulierung des Energieprinzips.

Es befinde sich ein Körpersystem in einem stationären Zustand, der bestimmt ist durch die fünf unabhängigen Variabeln, also das Volumen v, die Entropie S und die drei Komponenten der Bewegungsgröße $\mathfrak{G}$. Die gesamte Energie des Systems wird als Funktion dieser Variabeln ausgedrückt. Dabei sind der Druck p, die Temperatur T und die drei Komponenten der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ die Kapazitätsfaktoren der Differentiale der genannten fünf Variabeln, so daß die gesamte

Energiezunahme dU des Systems bei einer Zustandsänderung gegeben wird durch

$$dU = TdS - pdv + (\mathfrak{v}\, d\mathfrak{G}). \tag{219}$$

Führt man das kinetische Potential H durch

$$H = TS - U + (\mathfrak{v}\mathfrak{G}) \tag{220}$$

ein, so wird wegen Gleichung (219)

$$dH = SdT + pdv + (\mathfrak{G}\, d\mathfrak{v}) \tag{221 a}$$

und infolgedessen ergeben sich

$$S = \frac{\partial H}{\partial T}, \quad p = \frac{\partial H}{\partial v}, \quad \mathfrak{G} = \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{v}}, \tag{221 b}$$

wodurch S, p, $\mathfrak{G}$ umgekehrt als Funktionen der Variabeln T, v, $\mathfrak{v}$ bestimmt sind.

Nun ist zu fragen: In welcher Weise sollen die betreffenden Zustandsgrößen auf die entsprechenden, auf das mitbewegte Bezugssystem Σ' bezüglichen transformiert werden? Wahrscheinlich dürfte hier die Annahme zutreffen, daß jede mechanische Größe genau so wie die entsprechende elektromagnetische Größe transformiert werde. Es sollen also die Transformationsformeln (151 a—f) auch hier unverändert gelten. Zunächst ergibt die Integration von (151 e) nach Zeit und Raum für die gesamte Wärmemenge:

$$\frac{1}{c'}\int\int q'\, dt\, dv = \frac{1}{c\sqrt{1-\beta^2}}\int\int q\, dt\, dv,$$

oder, da hier

$$c\, dt = \frac{c'\, dt'}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad dv = \sqrt{1-\beta^2}\, dv' \tag{222}$$

zu setzen ist,

$$\int\int q'\, dt'\, dv' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\int\int q\, dt\, dv.$$

Bezeichnet man die Integrale auf beiden Seiten mit Q' bzw. Q, so erhält man

$$Q' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\, Q. \tag{223 a}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, $dQ = TdS$, wird diese Gleichung auch geschrieben:

$$T'\, dS' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\, TdS. \tag{223 a'}$$

Da aber die Entropie, als ein Maß der Zustandswahrscheinlichkeit aufgefaßt, nicht von der Wahl des Bezugssystems abhängen soll, so ist immer zu setzen:

$$S' = S \tag{223 b}$$

und folglich

$$T' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,T. \qquad (223\,c)$$

Man folgert nun aus Gleichung (151 b) und (151 d) die Beziehung

$$u' + \frac{1}{c'c}(\mathfrak{v}\mathfrak{S}') = u - (\mathfrak{v}\mathfrak{g}).$$

Die Integration dieser Gleichung über den ganzen abgeschlossenen Bereich, für den also

$$\int \mathfrak{S}'\,dv' = 0$$

ist, liefert

$$U' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,(U - (\mathfrak{v}\mathfrak{G})), \qquad (223\,d)$$

wobei die Größen

$$U' = \int u'\,dv', \qquad U = \int u\,dv, \qquad \mathfrak{G} = \int \mathfrak{g}\,dv$$

nach der vorausgeschickten Annahme nunmehr die gesamte mechanische Energie in Σ' bzw. Σ, und die gesamte mechanische Bewegungsgröße ausdrücken mögen.

Was übrigens die Transformation des allseitig gleichen Druckes p betrifft, so läßt sie sich jetzt am leichtesten aus der Energiegleichung ableiten. Die Energiegleichung kann nämlich in bezug auf das mitbewegte System Σ' dargestellt werden durch

$$d\,U' = T'\,d\,S' - p'\,dv'. \qquad (219')$$

Bei quasistationärer Zustandsänderung hat man aber, wie leicht gezeigt werden kann, statt Gleichung (223 d) zu setzen:

$$d\,U' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,(d\,U - (\mathfrak{v}\,d\,\mathfrak{G})). \qquad (223\,d')$$

Mit Rücksicht auf Gleichung (222), (223 a'), (223 d') wird daher die Gleichung (219') verändert in

$$d\,U = T\,d\,S - p'\,dv + (\mathfrak{v}\,d\,\mathfrak{G}),$$

woraus sich durch Vergleichung mit Gleichung (219) ergibt:

$$p' = p. \qquad (223\,e)$$

Ferner hat man für das kinetische Potential H' des mitbewegten Systems zu setzen:

$$H' = T'\,S' - U',$$

und daher findet man für dieses Potential vermöge Gleichung (223 b, c, d):

$$H' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\,H. \qquad (223\,f)$$

Man kann nun mit Hilfe der erhaltenen Beziehungen den Impuls mit der Energie und dem Druck in einfache Verbindung bringen. Nach Gleichung (221 a) wird zunächst

$$(\mathfrak{G}\, d\mathfrak{v}) = dH - S\,dT - p\,dv,$$

oder nach Einführung der gestrichenen Größen:

$$(\mathfrak{G}\, d\mathfrak{v}) = d(\sqrt{1-\beta^2}\, H') - S'\, d(\sqrt{1-\beta^2}\, T') - p'\, d(\sqrt{1-\beta^2}\, v') =$$
$$= (dH' - S'\,dT' - p'\,dv')\sqrt{1-\beta^2} -$$
$$- (H' - S'\,T' - p'\,v)\frac{(\mathfrak{v}\, d\mathfrak{v})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Da aber das erste Glied auf der rechten Seite verschwindet, so ergibt sich, wenn man wieder zu den ungestrichenen Größen zurückkehrt und den gemeinsamen Faktor $d\mathfrak{v}$ fortläßt,

$$\mathfrak{G} = -(H - ST - pv)\frac{\mathfrak{v}}{c^2(1-\beta^2)},$$

oder nach Gleichung (220)

$$\mathfrak{G} = (U + pv)\frac{\mathfrak{v}}{c^2}. \tag{224}$$

Die Größe

$$R = U + pv \tag{225}$$

ist die sogenannte Gibbssche Wärmefunktion bei konstantem Druck. Unter deren Benutzung kann man schreiben:

$$\mathfrak{G} = R\frac{\mathfrak{v}}{c^2}. \tag{226}$$

Für die Wärmefunktion R' im gestrichenen System erhält man noch

$$R' = \sqrt{1-\beta^2}\, R. \tag{223g}$$

Unter den Größen, welche die Invarianten der Lorentz-Transformation sind, fällt die Wirkungsgröße $\int H dl$ besonders auf. Diese Größe ist bekanntlich für das Prinzip der kleinsten Wirkung charakteristisch. Bedenkt man andererseits noch, daß das sogenannte elementare Wirkungsquantum der Planckschen Strahlungstheorie, welches eine universelle Konstante ist, auch eine solche Wirkungsgröße ist, so kann man sagen: Einer jeden Veränderung in der Natur entspricht eine bestimmte, von der Wahl des Bezugssystems unabhängige, Anzahl von Wirkungselementen. Und damit meinte Planck, daß durch diesen Satz die Bedeutung des Prinzips der kleinsten Wirkung nach einer neuen Seite hin erweitert wird.

§ 13. Die Bewegungsgleichungen.

Um die Bewegungsgleichungen des Körpersystems zu erhalten, nimmt man auch in der Relativitätstheorie die Gültigkeit des mechanischen Impulssatzes an. Die äußere Kraft $\mathfrak{F}$ bestimmt sich also nach diesem Satz zu

$$\mathfrak{F} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}. \tag{227}$$

Aus der Beziehung (224) erhält man aber:

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \frac{d}{dt}\left\{(U+pv)\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\right\} =$$

$$= \frac{1}{c^2}(U+pv)\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \frac{\mathfrak{v}}{c^2}\left(\frac{dU}{dt} + p\frac{dv}{dt} + v\frac{dp}{dt}\right).$$

Nun ist nach dem Energieprinzip (219)

$$\frac{dU}{dt} = T\frac{dS}{dt} + p\frac{dv}{dt} + \left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\right).$$

Deshalb wird die Gleichung (227):

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{c^2(1-\beta^2)}(U+pv)\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \frac{\mathfrak{v}}{c^2(1-\beta^2)}\left(T\frac{dS}{dt} + v\frac{dp}{dt}\right). \tag{228}$$

Es geht hieraus hervor, daß sogar bei $\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = 0$ eine endliche Kraft existiert. Während also in der klassischen Mechanik jede Kraft die Geschwindigkeit des Körpers ändern muß, kann statt dessen in der Relativitätsmechanik eine Kraft die Veränderung des Zustandes des Körpers zur Folge haben.

Wir verstehen nun unter longitudinaler Masse m_l bzw. transversaler Masse m_t den Quotienten der parallel bzw. senkrecht zur Bewegungsrichtung genommenen Komponenten der äußeren Kraft und der Beschleunigung. Dann sind diese Größen nach Abraham bei einer quasistationären Bewegung bestimmt durch

$$m_l = \frac{d|\mathfrak{G}|}{d|\mathfrak{v}|}, \qquad m_t = \frac{|\mathfrak{G}|}{|\mathfrak{v}|}. \tag{229}$$

Für die transversale Masse erhält man aus Gleichung (224) oder (226)

$$m_t = \frac{1}{c^2}(U+pv) = \frac{R}{c^2}. \tag{230}$$

Die longitudinale Masse hat aber erst dann einen bestimmten Wert, wenn man angibt, in welcher Weise die Zustandsänderung erfolgen soll. Wenn die Beschleunigung speziell adiabatisch und isobar erfolgt, so ist, wie aus Gleichung (228) folgt,

$$m_l = \left(\frac{d|\mathfrak{G}|}{d|\mathfrak{v}|}\right)_{S,p} = \frac{1}{c^2(1-\beta^2)}(U+pv) = \frac{R}{c^2(1-\beta^2)}. \tag{231}$$

Die Ausdrücke (230) und (231) lassen sich gemäß Gleichung (223g) umformen in

$$m_t = \frac{R'}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{230'}$$

$$m_l = \frac{R'}{c^2 (1-\beta^2)^{3/2}} = \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}}, \tag{231'}$$

wo $m_0 = \frac{R'}{c^2}$ die „Ruhmasse" ist.

Man erhält für die Bewegungsgröße $\mathfrak{G}$, durch diese Ruhmasse ausgedrückt,

$$\mathfrak{G} = m_0 \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{232}$$

und für die Bewegungsgleichung

$$\mathfrak{F} = \frac{d}{dt}\left(m_0 \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right). \tag{233}$$

Diese Gleichung gilt offenbar für ganz beliebige Arten der Beschleunigung.

Die Arbeitsleistung der ponderomotorischen Kraft $\mathfrak{F}$ pro Zeiteinheit beträgt

$$(\mathfrak{v}\mathfrak{F}) = \left(\mathfrak{v}, \frac{d}{dt} \frac{m_0 \mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) = \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}}\left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{v}}{dt}\right) + \frac{\mathfrak{v}^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dm_0}{dt}. \tag{234}$$

Andererseits ist die Wärmefunktion des Körpers

$$R = U + pv = \frac{R'}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{235}$$

und deren zeitliche Änderung

$$\frac{dR}{dt} = \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}}\left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{v}}{dt}\right) + \frac{c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dm_0}{dt}. \tag{236}$$

Ein Vergleich von Gleichung (236) mit (234) ergibt also

$$\frac{dR}{dt} = (\mathfrak{v}\mathfrak{F}) + c^2 \sqrt{1-\beta^2} \frac{dm_0}{dt}. \tag{237}$$

Diese Gleichung darf man jetzt als Ausdruck des Energieprinzips ansehen und der Impulsgleichung (233) gegenübersetzen. Der gesamte Zuwachs des Energieinhaltes R läßt sich nämlich aus zwei Anteilen zusammensetzen, erstens aus der Arbeitsleistung der Kraft und zweitens aus einem Glied, welches die Energie ausdrückt, die der Materie nicht in Form von Arbeit, sondern etwa in Form von Wärme zuströmt, wie es schon in der elektromagnetischen Energiegleichung (120) geschehen ist.

Es braucht hier kaum bemerkt zu werden, daß die träge Masse in der neuen Dynamik jedenfalls nicht mehr eine unveränderliche Eigenschaft der Materie, sondern eine von der Geschwindigkeit sowie vom Energieinhalte abhängige Größe

ist. Sie kann außerdem auf mehrere verschiedene Weisen definiert werden, und man gelangt zu einer ganz verschiedenen Bedeutung der Masse, je nachdem man die eine oder die andere ihrer Definitionen annimmt. So definierte G. N. Lewis [113, 116—119] die Masse als eine veränderliche Größe, deren Zuwachs stets durch den Zuwachs der gesamten Energie, dividiert durch c^2, angegeben wird. Die Masse m läßt sich dabei so ausdrücken:

$$m = \frac{R}{c^2},$$

und die Bewegungsgleichung wird einfach:

$$\mathfrak{F} = \frac{d}{dt}(m\mathfrak{v}).$$

Wie Tolman [79] erläuterte, braucht man dann in der Tat nicht etwa von einer longitudinalen und einer transversalen Masse zu reden. Allerdings kann man nicht mehr die Masse als eine die Trägheit der Materie darstellende Größe auffassen, sondern man muß sich damit begnügen, daß die Masse eine Größe ist, die sich vom Energieinhalt nur durch eine Naturkonstante c^2 unterscheidet. Es erscheint uns aber, daß dadurch der Masse eine zu untergeordnete Bedeutung zugeschrieben wird.

Es ist noch zu erwähnen, daß Minkowski [53] in seiner Mechanik die Ruhmassendichte der Materie als eine absolute Konstante angenommen hat. Um die Beziehung der Minkowskischen Mechanik zu der oben geschilderten — sie möge durch den Namen Einsteins gekennzeichnet werden — zu veranschaulichen, benutzen wir jetzt die vierdimensionalen Bezeichnungen, wodurch die Impuls- und die Energiegleichung wieder in symmetrische Formen gekleidet werden können.

Bezeichnet man die Ruhmassendichte mit ϱ_0, und die Kraft auf die Volumeinheit wie vorher mit $\mathfrak{K}$, so ist

$$m_0 = \int \varrho_0 \, dv', \qquad \mathfrak{F} = \int \mathfrak{K} \, dv. \tag{238a}$$

Für die Minkowskische Eigenzeit τ ist jetzt zu setzen:

$$d\tau = \sqrt{1-\beta^2}\, dt. \tag{238b}$$

Damit erhält man:

$$\frac{d\mathfrak{r}}{d\tau} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \frac{du}{d\tau} = ic\frac{dt}{d\tau} = \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{239}$$

Mit Berücksichtigung dieser Gleichungen kann man leicht die Gleichungen (233) und (237) so umschreiben:

$$\mathfrak{K} = \frac{d}{d\tau}\left(\varrho_0 \frac{d\mathfrak{r}}{d\tau}\right), \tag{233'}$$

$$\frac{i}{c}\left\{(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) + c^2 \frac{d\varrho_0}{dt}\right\} = \frac{d}{d\tau}\left(\varrho_0 \frac{du}{d\tau}\right). \tag{237'}$$

Durch Einführung der Vierervektoren $\boldsymbol{K}$ und $\boldsymbol{v}$:

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{j}_1 \mathfrak{K}_x + \boldsymbol{j}_2 \mathfrak{K}_y + \boldsymbol{j}_3 \mathfrak{K}_z + \boldsymbol{j}_4 \frac{i}{c}\left\{(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) + c^2 \frac{d\varrho_0}{dt}\right\}, \tag{240a}$$

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{c}\frac{d\boldsymbol{r}}{d\tau} = \frac{1}{c}\left(\boldsymbol{j}_1 \frac{dx}{d\tau} + \boldsymbol{j}_2 \frac{dy}{d\tau} + \boldsymbol{j}_3 \frac{dz}{d\tau} + \boldsymbol{j}_4 \frac{du}{d\tau}\right), \tag{240b}$$

lassen sich also die beiden Gleichungen (233') und (237') in eine vierdimensionale Vektorgleichung zusammenfassen:

$$\boldsymbol{K} = c\frac{d}{d\tau}(\varrho_0 \boldsymbol{v}) = \frac{d}{d\tau}\left(\varrho_0 \frac{d\boldsymbol{r}}{d\tau}\right). \tag{241}$$

Im Gegensatz zu dieser Einstein-Abrahamschen Bewegungsgleichung hat nun Minkowski eine andere gegeben:

$$\boldsymbol{K}^{(m)} = c\varrho_0 \frac{d\boldsymbol{v}}{d\tau} = \varrho_0 \frac{d^2\boldsymbol{r}}{d\tau^2}, \tag{242}$$

wobei $\boldsymbol{K}^{(m)}$ als die ponderomotorische Kraft aufgefaßt ist. Vergleicht man diese Gleichung mit (241), so erkennt man, daß

$$\boldsymbol{K}^{(m)} = \boldsymbol{K} - \frac{d\boldsymbol{r}}{d\tau}\frac{d\varrho_0}{d\tau} = \boldsymbol{K} - c\boldsymbol{v}\frac{d\varrho_0}{d\tau} \tag{243}$$

sein muß. Da aber die skalare Multiplikation der beiden Gleichungen (240a) und (240b)

$$(\boldsymbol{K}\boldsymbol{v}) = \frac{1}{c}\left(\mathfrak{K}\frac{d\mathfrak{r}}{d\tau}\right) - \frac{1}{c}\frac{dt}{d\tau}\left\{(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) + c^2\frac{d\varrho_0}{dt}\right\} = -c\frac{d\varrho_0}{d\tau}$$

ergibt, so wird die Beziehung (243) noch zu:

$$\boldsymbol{K}^{(m)} = \boldsymbol{K} + \boldsymbol{v}(\boldsymbol{K}\boldsymbol{v}), \tag{243'}$$

was mit dem früher besprochenen Ausdruck (146) identifiziert werden darf.

Die Komponenten von $\boldsymbol{K}^{(m)}$ lassen sich jetzt nach Gleichung (243) mit Rücksicht auf Gleichungen (240a, b) so darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{K}^{(m)}_{1,2,3} &= \mathfrak{K}^{(m)}_{x,y,z} = \left(\mathfrak{K} - \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{d\varrho_0}{d\tau}\right)_{x,y,z}, \\ \boldsymbol{K}^{(m)}_4 &= \frac{i}{c}\left\{(\mathfrak{K}\mathfrak{v}) - \frac{c^2\beta^2}{1-\beta^2}\frac{d\varrho_0}{dt}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{244}$$

Bildet man aus der ersten dieser Gleichungen den Ausdruck

$$(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) = (\mathfrak{K}\mathfrak{v}) - \frac{\mathfrak{v}^2}{1-\beta^2}\frac{d\varrho_0}{dt},$$

so kann man ersehen, daß

$$K_4^{(m)} = \frac{i}{c}(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v})$$

wird. Mit den dreidimensionalen Bezeichnungen lauten also die räumliche und die zeitliche Komponente der Minkowskischen Bewegungsgleichung (242):

$$\mathfrak{K}^{(m)} = \varrho_0 \frac{d^2\mathfrak{r}}{d\tau^2}, \tag{245a}$$

$$\frac{i}{c}(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) = \varrho_0 \frac{d^2 u}{d\tau^2}. \tag{245b}$$

Wenn man mit Minkowski die Ruhmassendichte ϱ_0 als unveränderlich betrachtet, so kann man die Energiegleichung (245b) in der Form

$$(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) = \frac{d}{d\tau}\left(c^2 \varrho_0 \frac{dt}{d\tau}\right), \tag{246}$$

darstellen und die Energie der Materie pro Volumeinheit gleich

$$c^2 \varrho_0 \frac{dt}{d\tau} = \frac{\varrho_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

setzen. Die Gleichung (246) könnte, wie Abraham [134] einwandte nur dann als Ausdruck des Energieprinzips gelten, wenn die Energieveränderung allein in Form von Arbeit stattfindet. Strömt der Materie z. B. eine Wärmemenge zu, so muß auf der linken Seite von Gleichung (246) ein Glied hinzutreten, welches die genannte Wärmezufuhr ausdrückt, damit Gleichung (246) doch dem Energiesatz genügen kann.

Gegenüber diesem Einwand von Abraham behauptete G. Nordström [66] zunächst, daß man bei Veränderlichkeit der Masse auch die Bewegungsgleichungen (245a, b) als richtig feststellen kann. Indem er diese dabei

$$\frac{d}{d\tau}\left(\varrho_0 \frac{d\mathfrak{r}}{d\tau}\right) = \mathfrak{K}^{(m)} + \frac{d\varrho_0}{d\tau}\frac{d\mathfrak{r}}{d\tau}, \tag{245a'}$$

$$\frac{d}{d\tau}\left(\varrho_0 \frac{du}{d\tau}\right) = \frac{i}{c}(\mathfrak{K}^{(m)}\mathfrak{v}) + \frac{d\varrho_0}{d\tau}\frac{du}{d\tau}, \tag{245b'}$$

schreibt, interpretiert er bei einem Wärmevorgang als die Wärmezufuhr pro Volum- und Zeiteinheit die Größe

$$q^{(m)} = c^2 \frac{d\varrho_0}{d\tau}\frac{dt}{d\tau} = \frac{c^2}{1-\beta^2}\frac{d\varrho_0}{dt}. \tag{246'}$$

Dieser Ausdruck entspricht gerade dem Ausdruck (149) für die Joulesche Wärme. Abraham hat aber noch gezeigt, nicht nur daß jener Ansatz für die Joulesche Wärme mit den Grundvorstellungen

der Elektrodynamik nicht vereinbar ist, sondern daß auch der Ausdruck (246) allgemein der Forderung nicht genügen kann, daß der Quotient aus einer Wärmemenge und der Größe $\sqrt{1-\beta^2}$ eine Invariante der Lorentz-Transformation sein muß, wie es aus Gleichung (223a) folgt [134].

§ 14. Anwendungen.

a) Rein kinematische Systeme. Es sei vorausgesetzt, daß die Energieveränderung des Systems bloß in Form der mechanischen Arbeit auftritt. Dann ist die Ruhmasse m_0 als eine Konstante zu betrachten. Die Ruhenergie ist gleich $m_0 c^2$, während bei Bewegung der Energieinhalt $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$ wird. Die Differenz dieser beiden Energiemengen

$$L = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) \tag{247}$$

kann man als die kinetische Energie bezeichnen.

Ein solches kinematisches System gehört offenbar zu den adiabatisch-isobaren, und seine trägen Massen sind durch Gleichungen (230) und (231) gegeben. Die Energiegleichung lautet

$$\frac{dU}{dt} + p\frac{dv}{dt} = (\mathfrak{v}\mathfrak{F}) = \left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\right),$$

oder

$$\frac{dU}{d|\mathfrak{v}|} + p\frac{dv}{d|\mathfrak{v}|} = \left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{G}}{d|\mathfrak{v}|}\right). \tag{248}$$

Da nach der Relativitätstheorie das Volumen v als eine Funktion der Geschwindigkeit zu betrachten ist, so hat man immer das Glied $p\frac{dv}{d|\mathfrak{v}|}$ in Gleichung (248) beizubehalten. Angesichts dieser Tatsache erweist es sich in der Relativitätsmechanik als unmöglich, sich einen Massenpunkt als die einfachste Abstraktion von den wirklichen Körpern vorzustellen. Denn die dabei als gültig anzunehmende Energiegleichung

$$\frac{dU}{d|\mathfrak{v}|} = \left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{G}}{d|\mathfrak{v}|}\right)$$

widerspricht sich selbst.

b) Das Elektron. Man kann das Elektron, das einfachste materielle Bild, auch als ein adiabatisch-isobares System betrachten. Seine Energie U ist elektromagnetischer Natur und rührt von einer über

das Volumen v verteilten elektrischen Ladung e her. Bei Beschleunigung erleidet es eine Lorentz-Kontraktion, und die fiktiven Spannungen p des Feldes leisten eine Arbeit $p\frac{dv}{d|\mathfrak{v}|}$, so daß die Energiegleichung (248) immer gültig ist. Die Relativitätstheorie steht also keineswegs ungünstig der rein elektromagnetischen Begründung der Dynamik des Lorentz-Elektrons gegenüber, trotz der Widerlegung von Abraham [175] (vgl. J. Ishiwara [149].

c) Die Hohlraumstrahlung. Die Dynamik der Hohlraumstrahlung, welche, soweit man ihr Verhalten mit aller Genauigkeit angeben kann, ein wichtiges physikalisches System ist, wurde zuerst in strenger Weise von K. v. Mosengeil [103] behandelt. Mosengeil bestimmte aber dabei die Abhängigkeit des Zustandes von der Geschwindigkeit nur bei adiabatisch-isochorischer reversibler Beschleunigung. Diese Untersuchung erhielt indessen später eine darüber hinausgehende Bedeutung, weil Planck die im vorigen Paragraphen erörterte allgemeine Dynamik der bewegten Systeme erst bei Berücksichtigung der Mosengeilschen Resultate entwickeln konnte. Die Anwendung der vorstehenden allgemeinen Formeln auf die Hohlraumstrahlung gestattet nun ohne Schwierigkeiten, beliebige Zustandsänderungen dieser Strahlung zu beschreiben, wenn man für einen ruhenden stationären Zuständ das Stefan-Boltzmannsche Gesetz und den Maxwellschen Strahlungsdruck als bekannt annimmt (vgl. Planck [107], J. Ishiwara [139], W. H. Westphal [163], A. Weber [161] usw.).

d) Das ideale Gas. In der kinetischen Gastheorie wird ein ideales Gas bekanntlich als die Summe seiner Moleküle betrachtet. Da nun nach unserer Auffassung das einzelne Molekül am einfachsten als ein im Abschnitt a) dieses Paragraphen behandeltes rein kinematisches System aufgefaßt werden muß, das sich vom Massenpunkt in der klassischen Mechanik etwas abweichend verhält, so muß auch das Gesetz der Gase einigermaßen modifiziert werden. Diese Aufgabe wurde von F. Jüttner [156] eingehend behandelt. Nach der gewöhnlichen Methode der Gastheorie fand er dabei für die Verteilungsfunktion:

$$F = \frac{N}{V M\left(\frac{m_0 c^2}{k T}\right)} \cdot e^{-\frac{L}{k T}}, \tag{249a}$$

für die Entropie:

$$S = \text{const.} + k N\left\{\frac{U}{N k T} + \log M\left(\frac{m_0 c^2}{k T}\right) + \log V\right\}, \tag{249b}$$

für die Energie·

$$U = -Nm_0 c^2 \frac{M'\left(\frac{m_0 c^2}{kT}\right)}{M\left(\frac{m_0 c^2}{kT}\right)}. \tag{249c}$$

Hierbei bedeutet m_0 die Ruhmasse, L die kinetische Energie eines Gasmoleküls, V das gesamte Volumen, N die gesamte Molekülzahl, T die Temperatur des Gases, k die Entropiekonstante. Die Funktion $M(\alpha)$ ist definiert durch

$$M(\alpha) = \frac{1}{m_0{}^3} \int e^{-\alpha\sqrt{1+\frac{\mathfrak{g}^2}{c^2}}} d\mathfrak{g}_x\, d\mathfrak{g}_y\, d\mathfrak{g}_z = -\frac{2\pi^2 c^3}{m_0{}^3} \frac{iH_2^{(1)}i(\alpha)}{\alpha},$$

wo $\mathfrak{g}$ eine Vektorgröße (Bewegungsgröße), $H_2^{(1)}$ die Hankelsche Zylinderfunktion erster Art von der zweiten Ordnung ist. Ferner ist $M'(\alpha)$ die Ableitung von M nach dem Argument.

Außer den modifizierten Formeln (249a—c) gilt das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac:

$$pV = kNT \tag{249d}$$

und auch das Avogadrosche Gesetz unverändert. Die Zustandsgleichung eines ruhenden idealen einatomigen Gases bleibt also völlig behalten. Immerhin ist besonders hervorzuheben, daß die Energie nach Gleichung (249c) nicht mehr der Temperatur proportional ist, sondern auch von der Molekularmasse m_0 abhängt. Deswegen ist nunmehr das Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung auf verschiedene Gase in strengem Sinne niemals erfüllt. Dieses Ergebnis wird uns bei der Diskussion der Gleichgewichtsbedingung der Resonatorensysteme von verschiedenen Schwingungszahlen, wie sie Planck in die Strahlungstheorie eingeführt hat, zu einem etwas befremdenden Schlusse führen.

Jüttner [157] ging nun weiter von den berechneten thermodynamischen Funktionen des ruhenden Gases aus und leitete auf dem von Planck eingeschlagenen Wege die Dynamik des idealen Gases ab, die so ein interessantes Gegenstück zu jener der schwarzen Hohlraumstrahlung bilden dürfte. Denselben Gegenstand behandelte W. H. Westphal [162 u. 165] noch vom Standpunkte der molekularen Gastheorie, also durch Mittelwertbildung über die einzelnen Gasmoleküle, wodurch er auch schließlich zu den inhaltlich nämlichen Gleichungen gelangen konnte wie Jüttner.

§ 15. Die Starrheit des Körpers.

Wie bereits bekannt, erweist sich jede Raumgestalt als abhängig von ihrer Bewegung. Es gibt also in der Relativitätstheorie keinen absolut starren Körper im Sinne der alten Mechanik.

Es entsteht daher die wichtige Aufgabe, die Starrheitsdefinition der Relativitätstheorie passend aufzustellen, womit sich zuerst M. Born [125] beschäftigte. Born stellte dabei zunächst die Starrheitsdefinition der klassischen Mechanik durch die Differentialbedingungen dar und übertrug diese auf die Kinematik der Relativitätstheorie. Dem von Born angegebenen etwas begrifflichen Inhalt dürfte die folgende physikalische Fassung am unmittelbarsten nahe kommen: Der Körper ist dann als starr zu bezeichnen, wenn jedes seiner Volumelemente bei Bewegung immer die seiner augenblicklichen Geschwindigkeit entsprechende Lorentz-Kontraktion, unabhängig von seiner Beschleunigung, aufweist. Bei der Bewegung des starren Körpers soll also die „Ruhgestalt" der infinitesimalen Umgebung eines beliebigen Punktes dauernd unverändert bleiben.

Bewegung eines starren Körpers ist, wie Herglotz [131] und Noether [132] erklärten, dann als eine Translation zu bezeichnen, wenn sich in einem berechtigten Bezugssystem, in dem ein Punkt des Körpers augenblicklich ruht, zugleich alle Punkte des Körpers in Ruhe befinden, d. h. wenn der ganze Körper auf Ruhe transformiert wird. Eine solche Bewegung ist durch die Angabe einer Weltlinie, die einem bestimmten Punkte des Körpers zugeschrieben wird, völlig bestimmt. Da aber die Weltlinien auf den Räumen der aufeinanderfolgenden Ruhbezugssysteme der Bewegung normal stehen, so kann die augenblickliche Bewegung als eine infinitesimale vierdimensionale Drehung um die Schnittebene zweier benachbarter Räume aufgefaßt werden. Bei dieser Drehung in der Welt wird aber der erste Raum kongruent in den nächsten übergeführt, und damit bleibt die Ruhgestalt in der Tat invariant. Noether zeigte in einem weiteren Schritt, daß die beschriebenen Translationen, abgesehen von einem noch übrig bleibenden singulären Falle der gleichförmigen Rotation, die allgemeinste Lösung der Bornschen differentiellen Starrheitsbedingungen darstellen.

Wie aus den obigen Erläuterungen erhellt, kann die Bornsche Bedingung, die die Invarianz der infinitesimalen Ruhgestalt fordert, mindestens für die Translationen immer durch die endliche Bedingung ersetzt werden. Die allgemeine endliche Bedingung dieser Art wird nun z. B. für das einfachste Beispiel der starren Verbindung zweier sich bewegender Punkte P_1 und P_2 folgendermaßen formuliert:

Es seien die Geschwindigkeiten der beiden Punkte P_1 und P_2 zur Zeit t durch die Vektoren $\mathfrak{v}_1$ bzw. $\mathfrak{v}_2$, die Strecke $P_1 P_2$ durch den Vektor $\mathfrak{r}$ bezeichnet. Von einem sich mit P_1 und einem zweiten sich mit P_2 bewegenden Beobachter aus beurteilt, wird die Strecke der beiden Punkte in den im betreffenden Punkte dem Moment t entsprechenden Momenten t'_1 und t'_2 der mitbewegten Systeme gleich $\mathfrak{r}'_1$ bzw. $\mathfrak{r}'_2$ gemessen. Diese synchronen Strecken $\mathfrak{r}'_1$ und $\mathfrak{r}'_2$ müssen mit der Strecke $\mathfrak{r}$ des ruhenden Systems nach Gleichung (39) so zusammenhängen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}_1'^2 &= \mathfrak{r}^2 + \frac{(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{r})^2}{c^2 - \mathfrak{v}_1^2}, \\ \mathfrak{r}_2'^2 &= \mathfrak{r}^2 + \frac{(\mathfrak{v}_2 \mathfrak{r})^2}{c^2 - \mathfrak{v}_2^2}. \end{aligned}\right\} \tag{250}$$

Es ist nun im allgemeinen nicht zu behaupten, daß die Strecken $\mathfrak{r}'_1$ und $\mathfrak{r}'_2$ notwendig gleich ausfallen, sondern nur zu fordern, daß für jeden der mitbewegten Beobachter die synchron gemessene Länge beständig unverändert bleibt. Diese Forderung deckt sich aber gerade mit den zwei Bedingungsgleichungen:

$$\frac{d(\mathfrak{r}_1'^2)}{dt} = 0, \qquad \frac{d(\mathfrak{r}_2'^2)}{dt} = 0. \tag{251}$$

Dies sind die allgemeinen Bedingungen für die feste Verbindung zweier Punkte.

Wir denken uns nun die Strecke $\mathfrak{r}$ beliebig klein gewählt, und schreiben hierauf statt $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{r}'_1$, $\mathfrak{r}'_2$ die Differentiale $d\mathfrak{r}$, $d\mathfrak{r}'_1$, $d\mathfrak{r}'_2$. Es sei noch vorausgesetzt, daß die augenblickliche Geschwindigkeit von P_2 nach Größe und Richtung von der des unendlich benachbarten Punktes P_1 nur unendlich wenig verschieden ist, so daß man

$$\mathfrak{v}_2 = \mathfrak{v}_1 + (d\mathfrak{r} \nabla)\mathfrak{v}_1$$

setzen kann. Dann folgt aus Gleichung (250) bei Vernachlässigung kleiner Größen höherer Ordnung

$$(d\mathfrak{r}'_1)^2 = (d\mathfrak{r}'_2)^2,$$

und deswegen reduzieren sich die beiden Bedingungen (251) auf die eine:

$$\frac{d(d\mathfrak{r}'_1)^2}{dt} = 0,$$

oder nach Gleichung (250)

$$\frac{d(d\mathfrak{r})^2}{dt} + \frac{d}{dt}\left(\frac{(\mathfrak{v}_1\, d\mathfrak{r})^2}{c^2 - \mathfrak{v}_1^2}\right) = 0. \tag{252}$$

Diese Form gab Herglotz der Starrheitsbedingung. Bei ihm findet man aber, wie bei Born, die vierdimensionalen Darstellungen aller Gleichungen, deren physikalische Interpretationen man leider auf ziemlich mühsamem Wege geben muß, und ihre hier angegebene elementare Ableitung verdanken wir W. v. Ignatowsky [137].

Dem Ausdruck (252), der der Lagrangeschen Behandlungsweise in der klassischen Mechanik entspricht, kann man noch eine Eulersche Form gegenübersetzen, die ihrerseits von Noether [132] und dann auch in folgender einfacher Weise von Ignatowsky abgeleitet wurde:

Der Punkt P_1 verschiebt sich während der Zeit dt um $\mathfrak{v}_1 dt$, der Punkt P_2 aber um $\mathfrak{v}_2 dt = \{\mathfrak{v}_1 + (d\mathfrak{r}\nabla)\mathfrak{v}_1\} dt$. Damit wird die Strecke $P_1 P_2$ im Moment $t + dt$ zu $d\mathfrak{r} + (d\mathfrak{r}\nabla)\mathfrak{v}_1 dt$. Indem man diesen Betrag gleich $d\mathfrak{r} + \frac{d(d\mathfrak{r})}{dt}$ setzt, findet man

$$\frac{d(d\mathfrak{r})}{dt} = (d\mathfrak{r}\nabla)\mathfrak{v}_1 .$$

Vermittels dieser Beziehung kann man leicht die Gleichung (252) umformen in

$$d\mathfrak{r}\,(d\mathfrak{r}\nabla)\mathfrak{v} + \frac{(\mathfrak{v}_1\, d\mathfrak{r})}{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}\,(\mathfrak{v}_1, (d\mathfrak{r}\nabla)\mathfrak{v}_1) + \\ + \frac{(\mathfrak{v}_1\, d\mathfrak{r})}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\left(d\mathfrak{r}, \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}_1}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\right)\right) = 0. \quad (253)$$

Allgemein ist aber zu setzen:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathfrak{v}_1 \nabla).$$

Man setze noch

$$d\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0\, dr,$$

wobei $\mathfrak{r}_0$ der Einheitsvektor nach der Richtung von $d\mathfrak{r}$ ist, und berücksichtige, daß

$$\frac{\partial \mathfrak{r}_0}{\partial t} = 0$$

ist. Dann kann man die Gleichung (253) auf die Form

$$\mathfrak{r}_0(\mathfrak{r}_0\nabla)\mathfrak{v}_1 + \frac{(\mathfrak{v}_1\mathfrak{r}_0)}{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}(\mathfrak{v}_1, (\mathfrak{r}_0\nabla)\mathfrak{v}_1) + \frac{(\mathfrak{v}_1\mathfrak{r}_0)}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\frac{(\mathfrak{v}_1\mathfrak{r}_0)}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}} + \\ + \frac{(\mathfrak{v}_1\mathfrak{r}_0)}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\left(\mathfrak{r}_0, (\mathfrak{v}_1\nabla)\frac{\mathfrak{v}_1}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\right) = 0,$$

bringen, woraus sich

$$(\mathfrak{r}_0\nabla)(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_0) + \frac{(\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{a})}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\,\frac{\partial(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_0)}{\partial t} + \frac{(\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{a})}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}}\,(\mathfrak{v}_1\nabla)(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_0) = 0 \quad (254)$$

ergibt, wenn man abkürzungsweise

$$\frac{\mathfrak{v}_1}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_1{}^2}} = \mathfrak{a} \tag{255}$$

setzt.

Die Gleichung (254) entspricht der Eulerschen Form der Starrheitsbedingung.

Wenn man noch die Inkompressibilitätsbedingung aufstellt, so ergibt sich, daß diese Bedingung für die Translationen mit der Starrheitsbedingung identisch ist (Born [125], Ignatowsky [137]).

§ 16. Rotationsbewegungen starrer Körper.

Wir wollen jetzt auf die Frage der allgemeineren Bewegung der starren Körper eingehen. Dabei müssen wir zunächst auf die allgemeinen Starrheitsbedingungen (250) Rücksicht nehmen.

Während die gewöhnliche starre Verbindung zweier Punkte durch eine Bedingungsgleichung definiert ist, verlangt die relativtheoretische Starrheit zwei solche. Damit müßte die völlig freie Beweglichkeit starrer Körper schon in der Relativitätsmechanik ausgeschlossen werden. In der Tat sind, wie F. Noether bewies, allgemeine Rotationen, abgesehen von dem alleinigen Falle der gleichförmigen Rotation, mit der Bornschen Bedingung (254) nicht verträglich.

Wir betrachten nun den singulären Fall der gleichförmigen Rotation; wir denken uns dazu einen Kreiszylinder, der mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit um eine ruhende Achse rotiert. Es ist leicht nachzuweisen, daß in diesem einfachen Falle die Gleichung (254) identisch erfüllt ist. Also ist die gleichförmige Rotation um eine ruhende Achse eine der Starrheitsbedingung genügende Bewegung, obwohl dabei von einer Transformation auf Ruhe des ganzen Körpers nicht mehr die Rede sein kann.

Eine große Schwierigkeit liegt indessen speziell in diesem letzten Punkte, also in der Frage nach dem Übergang von der Ruhe zur gleichförmigen Rotation. Man müßte sich nämlich eine beschleunigte Rotation mindestens während dieses Überganges vorstellen, welche allerdings nach Noether beim starren Zylinder unmöglich verwirklicht werden kann. Diese Überlegung zwingt uns also zu schließen, daß ein starrer Körper von Ruhe keinesfalls zu gleichförmiger Rotation übergeführt werden kann. P. Ehrenfest [126 u. 142] zeigte diese Unmöglichkeit noch in sehr einfacher Weise durch fol-

gende Überlegung: Es sei R der Radius des starren Kreiszylinders beim Ruhezustande. Wenn wirklich unter Beibehaltung der Starrheitsbedingung ihm eine gleichförmige Rotation erteilt werden könnte, so weise er bei dieser Bewegung für den ruhenden Beobachter den Radius R_1 auf. Dann müßte R_1 zwei einander widersprechenden Forderungen unterworfen sein:

a) Jedes Element der Peripherie des Zylinders muß gegenüber dem Ruhezustand eine Kontraktion erleiden, also $2\pi R_1 < 2\pi R$ sein.

b) Jedes Element eines Radius kann dagegen keinerlei Kontraktion aufweisen; es muß $R_1 = R$ sein.

Der starre Körper der Relativitätsmechanik hat also nur drei Freiheitsgrade.

Diesem Resultate entsprechend, meinte Born [130]: Die Elektronen genügen wirklich der Starrheitsbedingung und können nicht rotieren; alle makroskopischen Körper genügen dann indessen der Starrheitsforderung nicht und können sich irgendwie bewegen, weil sie immer als Aggregate der Moleküle und der Elektronen aufzufassen und also elastisch deformierbar sind. So kann auch ein materieller Kreiszylinder unter Einwirkung gewisser Volum- oder Oberflächenkräfte wirklich rotieren. Wegen seiner gewissen elastischen Eigenschaft kann er bei dieser Bewegung doch denselben Radius wie beim Ruhezustand besitzen, und dann muß seine Peripherie für den ruhenden Beobachter genau den 2π-fachen Radius betragen.

In einer späteren Arbeit [136] hielt Born es für notwendig, seine ursprüngliche Starrheitsdefinition etwas zu erweitern, so daß ein starrer Körper 6 Freiheitsgrade besitzen soll. Damit konnte er jedoch bei weitem noch nicht ganz die Schwierigkeiten des Rotationsproblems überwinden, solange er zugeben mußte, daß bei einer stationären Rotation der ruhende Beobachter die mehr axialen Schichten mit größerer Winkelgeschwindigkeit rotieren sieht als die peripheren Schichten, so daß also der starre Körper sich von der Achse her immer mehr zerrührt.

Jedenfalls muß man beachten, daß der starre Körper, dem man immer kinematisch eine kleine endliche Zahl der Freiheitsgrade zuzuschreiben versucht, bloß eine Abstraktion von den wirklichen Körpern ist, die aber physikalisch unendlich viele Freiheitsgrade besitzen. Man braucht sich daher nicht zu wundern, wenn man auch in der Relativitätstheorie die allgemeinen Bewegungen der wirklichen Körper nicht mehr durch den davon abstrahierten starren Körper mit endlicher Zahl von Freiheitsgraden darstellen kann. Um ein allgemeineres Verhalten

der Körper zu beschreiben, genügt es immer nur, eine andere einfache Abstraktion zu machen. Man findet nun in der klassischen Mechanik den starren Körper in physikalischer Hinsicht besser definiert als Grenzfall eines deformierbaren Körpers mit sehr großen Elastizitätskonstanten. Dieser Grenzübergang wird sich auch folgerichtig in der Relativitätstheorie durchführen lassen. Dadurch würde sich aber nicht der absolut starre Körper ergeben, sondern der so wenig wie möglich deformierbare Körper, welcher vielleicht hier die wichtige Abstraktion von den wirklichen Körpern sein kann. Daher ist, wie namentlich von Planck [133], Laue [143] usw. betont wurde, die Aufgabe, die Deformation eines irgendwie beschleunigten Körpers zu bestimmen, im wesentlichen ein elastisches Problem, und zwar wird es sich, ganz ähnlich wie für den zuerst von Planck behandelten Fall der quasistationären Translationen (§ 12), durch Ausrechnung des kinetischen Potentials der elastischen Deformationen lösen lassen.

§ 17. Deformierbare Körper.

Die Mechanik deformierbarer Körper wurde nach gewisser Seite hin von W. v. Ignatowsky [145 u. 154] entwickelt. Nur wenige einfache Hauptformeln möchte ich hier auseinandersetzen.

Es sei vorausgesetzt, daß kein Wärmevorgang vorhanden ist. Dann ist die gesamte Ruhmasse m_0 konstant und wird gesetzt:

$$m_0 = \int \varrho_0 \, dv' = \int \varrho \, dv, \tag{256}$$

wo ϱ_0 die Ruhmassendichte, dv' das Ruhvolumen ist und ϱ bzw. dv die entsprechenden Größen im festen System Σ sind. Mit Rücksicht auf Gleichung (238a) und (256) kann man daher aus der Bewegungsgleichung (233) folgern:

$$\int \mathfrak{K} \, dv = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \int \varrho \, dv\right) =$$

$$= \int \varrho \, dv \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) + \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d}{dt} \int \varrho \, dv. \tag{257}$$

Da aber allgemein

$$\frac{d}{dt} \int \varrho \, dv = \int \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho \mathfrak{v}\right) dv \tag{258}$$

ist, so erhält man aus Gleichung (257)

$$\mathfrak{K} = \varrho \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) + \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho \mathfrak{v}\right). \tag{259}$$

Andererseits ist nach der Definition von m_0

$$\varrho\, dv = dm_0 = \frac{1}{c^2}(dU' + p'\, dv')$$

und folglich

$$\frac{d}{dt}\int \varrho\, dv = \frac{1}{c^2}\frac{d}{dt}\int dU' + \frac{1}{c^2}\int p' \frac{1}{dt}\, dv' + \frac{1}{c^2}\int \frac{dp'}{dt}\, dv'. \qquad (260)$$

Es ist weiter nach dem Energiesatz

$$\frac{d}{dt}\int dU' = \int p' \frac{d}{dt}\, dv'.$$

Demnach wird die Gleichung (260) unter Berücksichtigung von Gleichung (223e) reduziert auf

$$\frac{d}{dt}\int \varrho\, dv = \frac{1}{c^2}\int \frac{dp}{dt}\, dv' = \frac{1}{c^2}\int \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dp}{dt}\, dv. \qquad (260')$$

Die Vergleichung von Gleichung (260′) mit (258) ergibt also

$$\frac{1}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dp}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathfrak{v}), \qquad (261)$$

und unter Beibehaltung des hydromechanischen Ansatzes:

$$\mathfrak{K} = -\nabla p$$

geht die Gleichung (259) über in

$$-\nabla p = \varrho \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) + \frac{\mathfrak{v}}{c^2(1-\beta^2)}\frac{dp}{dt}. \qquad (262)$$

Dies ist die Grundgleichung der Relativitätshydrodynamik. Bei $c = \infty$ nimmt Gleichung (262) die gewöhnliche Form $-\nabla p = \varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ an, und zugleich wird Gleichung (261) die Kontinuitätsgleichung $0 = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathfrak{v})$.

Es sei nun nach der Dilatation eines bewegten elastischen Mediums gefragt. Wir betrachten ein ganz bestimmtes Längenelement $d\mathfrak{r}$ und bezeichnen dessen Betrag, als es noch in bezug auf das ruhende System Σ ruhte, mit dr_0. Als die Dilatation δ von $d\mathfrak{r}$ ist zu definieren:

$$\delta = \frac{1}{dr_0}\int_{t_0}^{t_1} d\,|d\mathfrak{r}| = \frac{dr_1}{dr_0} - 1, \qquad (263\text{a})$$

wo dr_1 den Wert von $|d\mathfrak{r}|$ im Moment t_1 bedeutet. Weiter bezeichnen wir als die Ruhdilatation desselben Elementes

$$\delta' = \frac{1}{dr_0} \int_{t'_0}^{t'_1} d|d\mathfrak{r}'|, \tag{263b}$$

wo $d\mathfrak{r}'$ die vom mitbewegten Beobachter im Moment t' synchron gemessene Strecke des betrachteten Linienelementes ist. Zwischen $d\mathfrak{r}$ und $d\mathfrak{r}'$ gilt also die Beziehung (39).

Bewegt sich das Medium so, daß für ein bestimmtes $d\mathfrak{r}$ die Richtung der Geschwindigkeit ständig senkrecht zu $d\mathfrak{r}$ ist, so ist

$$|d\mathfrak{r}| = |d\mathfrak{r}'|$$

und aus Gleichung (263a, b) folgt:

$$\delta' = \delta. \tag{264a}$$

Ist die Richtung von $\mathfrak{v}$ ständig parallel zu $d\mathfrak{r}$, so ist

$$|d\mathfrak{r}'| = \frac{|d\mathfrak{r}|}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

und es ergibt sich

$$\delta' = \frac{1}{dr_0} \int_{t_0}^{t_1} d\frac{d\mathfrak{r}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{dr_1}{dr_0\sqrt{1-\beta^2}} - 1 = \frac{\delta+1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1. \tag{264b}$$

Ignatowsky hat dieses Resultat an einigen Beispielen erläutert.

Die weitaus allgemeinere Mechanik des deformierbaren Körpers entwickelte G. Herglotz [174] in Verfolgung der Planckschen Auffassung. Er ging dabei von der Annahme der Existenz des kinetischen Potentials aus, welches im Falle der Ruhe eine gegebene Funktion der Deformationen und der Entropie des einzelnen Volumelementes ist, und welches den Lorentz-Transformationen gegenüber invariant ist. Aus der ersten Variation dieses kinetischen Potentials fließen sofort die Bewegungsgleichungen, die Herglotz in der Lagrangeschen sowie in der Eulerschen Form darstellte. Er behandelte dann den Fall einer idealen Flüssigkeit mit allseitig gleichem Druck und zog die Webersche Form der hydrodynamischen Gleichungen und die Helmholtzschen Sätze über Wirbelbewegungen in Parallele mit denen der klassischen Mechanik. Die zweite Variation des kinetischen Potentials nach der Geschwindigkeit liefert die sechs Trägheitskoeffizienten, die sich dann auf longitudinale und transversale reduzieren, wenn die Richtung der Geschwindigkeit und jede zu ihr normale Richtung eine Hauptträgheitsrichtung ist. Die vollständige zweite Variation des kinetischen Potentials ergibt schließlich die Gesetze der Wellenmechanik. Für den Fall rein longitudinaler und transversaler Masse sind in dem Körper nur Longitudinal- und Transversalwellen mit allseitig gleicher

Fortpflanzungsgeschwindigkeit möglich, und umgekehrt. Es interessiert uns vor allem, daß die notwendig zu stellende Forderung, daß der Trägheitswiderstand stets einen stumpfen Winkel mit der Beschleunigung bilden soll, die Unmöglichkeit von Wellen mit Überlichtgeschwindigkeit nach sich zieht.

Die gegenwärtige Relativitätstheorie zwingt uns, tiefgreifende Änderungen am physikalischen Weltbild vorzunehmen. Alle wesentlichen Änderungen rühren ausschließlich von der veränderten Vorstellung über Raum und Zeit her. Es tritt daher die Frage auf: Wie sicher ist diese Vorstellung begründet? Diese Frage ist, wie mir scheint, allerdings prinzipiell bedeutungslos. Die neue Vorstellung von Raum und Zeit hat sich zwar bei Einstein aus dem Postulate der absoluten Isotropie der Lichtfortpflanzung [1]) ergeben, aber nicht aus reinen Experimenten. Ja, bevor man seine Experimente folgerichtig ausführen und deren Ergebnisse in gewissen Gesetzen formulieren kann, hätte man schon einer bestimmten Auffassung von einigen fundamentalen Größen benötigt, wodurch man die Berechtigung der verwendeten Apparate begründen und ferner die Ableitung der übrigen in den Gesetzen vorkommenden Größen geben muß. Will man die Einsteinsche Vorstellung von Raum und Zeit annehmen, so müßte man von vornherein jeden solchen Maßstab und jede solche Uhr als unrichtig konstruiert beurteilen, welche, bei Messung der Lichtgeschwindigkeiten verwendet, deren isotrope Fortpflanzung nicht ergeben. Die neue Vorstellung von Raum und Zeit ist also jedenfalls durch kein physikalisches Gesetz zu entscheiden. Es handle sich weiter um das Gesetz, daß ein starrer Stab infolge der Bewegung in seiner Längenrichtung seine Länge verkürzt. Man kann auch prinzipiell durch kein Experiment auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieses Gesetzes schließen. Falls das erwartete Ergebnis beim Experiment an einem Körper nicht eintreten würde, so mag das nur bedeuten, daß der benutzte Stab nicht starr ist, und daß die nichtverlangte Längenänderung durch eine fremde Ursache bewirkt wird. Es kann aber andererseits geschehen, daß dabei die anderen physikalischen Gesetze, etwa die Elastizitätssätze, nur komplizierter aufgestellt werden können. Physikalisch bedeutungsvoll ist daher nur die Frage: Inwieweit ist die neue Vorstellung von Raum und Zeit verständlicher? und die weitere Frage:

1) Offenbar nicht aus dem eigentlichen Relativitätsprinzip allein (vgl. § 2).

Welche Vorteile gewährt sie für die Beschreibung aller Naturerscheinungen?[1]) Diese Fragen könnten wohl noch in Zukunft bestehen bleiben.

---

1) Besonders wünschenswert scheint mir, noch einmal zu prüfen, ob man nicht unter Bewahrung der anderen logisch möglichen und einfacher verständlichen Raumzeitauffassung der klassischen Mechanik und unter Berücksichtigung des eigentlichen Relativitätsprinzips die Elektrodynamik widerspruchsfrei aufstellen kann. Nach dieser Richtung hin möchte ich daher an einer anderen Stelle arbeiten. (Ref.)

Sendai, 11. März 1912.

(Eingegangen 3. April 1912.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

W. Altberg, Über monomolekulare Elektrizitätsträger in Gasen und eine Meßmethode der Molekulardurchmesser. Ann. d. Phys. **37**, 849—880, 1912.

A. Anderson and **H. N. Morrison,** On electric currents in air at atmospheric pressure, with remarks on induced contact electromotive forces. Phil. Mag. **23**, 750—752, 1912.

E. N. da C. Andrade, Über Wesen und Geschwindigkeit metallischer Träger in Flammen. 73 S. Diss. Heidelberg 1911.

E. N. da C. Andrade, On the nature and velocity of migration of the carriers of electricity in flames containing metallic vapours. Phil. Mag. **23**, 865—884, 1912.

A. Becker, Über die lichtelektrische Ermüdung. Ber. Heidelb. Akad. **1912**, 4. Abh.

K. Bergwitz, Über die angebliche Verminderung der Leitfähigkeit ionisierter Luft unter der Einwirkung roten Lichtes. Phys. Zeitschr. **13**, 513—514, 1912.

A. Bernini, Sulla velocità degli ioni uscenti dalle fiamme salate e non salate. Cim. **3**, 366—367, 1912.

N. R. Campbell, Theory of ionization by collision. Phil. Mag. **23**, 986 bis 987, 1912.

A. Campetti, Recenti ricerche sulla carica dell' elettrone. Rivista. Cim. **3**, 313—318, 1912.

H. Dember, Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichtes. Leipz. Ber. **64**, 3—4, 1912.

J. Elster u. **H. Geitel,** Der photoelektrische Effekt am Kalium bei sehr geringen Lichtstärken. Phys. Zeitschr. **13**, 468—476, 1912.

H. A. Erikson, The recombination of ions in carbon dioxide and hydrogen at different temperatures. Phil. Mag. **23**, 747—749, 1912.

J. Franck, Nachtrag zu meinem Bericht über Ionenbeweglichkeit. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 475, 1912.

K. Fredenhagen, Die Ursache der Wirksamkeit der Glühelektroden. Phys. Zeitschr. **13**, 539—540, 1912.

E. W. B. Gill, Ionization by collision in helium. Phil. Mag. **23**, 837 bis 849, 1912.

J. A. Harker and **G. W. C. Kaye,** The emission of electricity from carbon at high temperatures. Proc. Roy. Soc. **86**, 379—396, 1912.

K. Herrmann, Über Ermüdung und Anfangsgeschwindigkeiten beim lichtelektrischen Effekt im Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 557—572, 1912.

K. Herrmann, Über den lichtelektrischen Effekt an Antimon-Kadmium-Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 573—575, 1912.

R. T. Lattey and **H. Th. Tizard,** On the velocities of ions in dried gases. Proc. Roy. Soc. **86**, 349—357, 1912.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über einige lichtelektrische Beobachtungen an *Al* und *Mg*. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 546—554, 1912.

K. Przibram, Über den Phosphorgehalt von Phosphornebelteilchen. Wien. Ber. **121**, 247—254, 1912.

K. Przibram, Zur Ionenbeweglichkeit in Gasen, insbesondere in Gemischen. Phys. Zeitschr. **13**, 545—547, 1912.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. V. Wien. Anz. **1912**, 120—121.

C. Ramsauer, Remarks on the production of condensation nuclei in air and in vapours by intense cooling and by ultraviolet light. Phil. Mag. **23**, 849—852, 1912.

O. W. Richardson and **K. T. Compton,** The photoelectric effect. Phys. Rev. **34**, 393—396, 1912.

J. Robinson, Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Metallschichten. Phys. Zeitschr. **13**, 276—281, 1912.

J. S. Townsend, Theory of ionization by collision. Phil. Mag. **23**, 856 bis 859, 1912.

G. Zoltán, Über den Hallwachseffekt bei Selen. Phys. Zeitschr. **13**, 454 bis 460, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

F. W. Aston, An anode dark space in the discharge in oxygen. Nat. **89**, 218, 1912.

A. Aubertin, Sur divers aspects de la décharge d'un condensateur. C. R. **154**, 874—877, 1912.

E. Cohnstaedt, Über die Wasserhaut auf Glas und Aluminium und über ihren Einfluß auf den Druck in Vakuumröhren. Ann. d. Phys. **38**, 223 bis 238, 1912.

R. F. Earhart, The distribution of current in point-plane discharge. Phys. Rev. **34**, 187—200, 1912.

G. A. Hemsalech, Sur les vitesses relatives des vapeurs lumineuses de divers éléments dans l'étincelle électrique. C. R. **154**, 872—874, 1912.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Leipz. Ber. **63**, 534—539, 1912.

A. Occhialini, Funken bei niedrigem Potential. Phys. Zeitschr. **13**, 268 bis 270, 1912.

G. Ribaud, Sur l'apparition de nouvelles raies dans un tube de Geissler à brome placé dans un champ magnétique. C. R. **154**, 1151—1153, 1912.

G. Rümelin, Neue Form einer Metallvakuumlampe. Phys. Zeitschr. **13**, 451—452, 1912.

H. R. v. Traubenberg, Über einen Zusammenhang zwischen Materialverlust der Elektroden und geförderter Elektrizitätsmenge im oszillatorischen Entladungsfunken. Phys. Zeitschr. **13**, 415—421, 1912.

G. Valle, Beiträge zur Kenntnis der diskontinuierlichen Entladungen in gasverdünnten Räumen. Wien. Ber. **121**, 63—93, 1912.

K. v. Wesendonk, Über elektrische Entladungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 514—524, 1912.

W. Winter, Erzeugende und unterdrückende Ursachen bei dem elektrodenlosen Ringstrom. Phys. Zeitschr. **13**, 442—446, 1912.

3. Elektrische Strahlen.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Thoriums. Phys. Zeitschr. **13**, 264—266, 1912.

O. v. Baeyer, Geschwindigkeitsänderung von β-Strahlen beim Durchdringen von Materie. Phys. Zeitschr. **13**, 485—489, 1912.

T. Baratt, Über die Anzahl und die Reichweite der von der Emanation und dem aktiven Beschlag des Thoriums emittierten α-Teilchen. Le Rad. **9**, 81—84, 1912.

A. Bestelmeyer, Die neuesten Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons; zu Herrn Bucherers gleichnamigem Aufsatz. Ann. d. Phys. **38**, 247—248, 1912.

S. Bloch, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei großer Primärgeschwindigkeit. Ann. d. Phys. **38**, 559—587, 1912.

N. R. Campbell, Die Deltastrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 419—438, 1912.

J. Danysz, Sur le ralentissement subi par les rayons β lorsqu'ils traversent la matière. C. R. **154**, 1502—1504, 1912.

C. G. Darwin, A theory of the absorption and scattering of the α-rays. Phil. Mag. **23**, 901—920, 1912.

G. S. Fulcher, Nachtrag zu meiner Arbeit „Der Stark-Doppler-Effekt an Wasserstoffkanalstrahlen in Luft". Phys. Zeitschr. **13**, 407, 1912.

G. S. Fulcher, The Stark-Doppler effect for hydrogen canal rays in air. Astrophys. Journ. **35**, 101—108, 1912.

E. Henriot, Étude des rayons émis par les métaux alcalins. Ann. chim. phys. **25**, 377—404; **26**, 54—144, 1912.

K. F. Herzfeld, Über die Schwankungen der Reichweite bei den einzelnen α-Teilchen. Phys. Zeitschr. **13**, 547—550, 1912.

L. Houllevigue, Sur les rayons cathodiques à faible vitesse produits par les lampes à incandescence. C. R. **154**, 1221—1223, 1912.

Ch. T. Knipp, Rays of positive electricity from the Wehnelt cathode. Phys. Rev. **34**, 215—223, 1912.

V. Kohlschütter, Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 355—418, 1912.

M. Lewitskaja, Die Streuung von β-Teilchen durch die Materie. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T. Anh. 81—97, 1912.

V. E. Pound, On the secondary rays excited by the alpha rays from polonium. I. Phil. Mag. **23**, 813—837, 1912.

K. Przibram, Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Reichweite (Range) der α-Strahlen. Wien. Ber. **121**, 221—226, 1912.

B. Saxén, Energiemessungen an Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 319 bis 354, 1912.

R. Whiddington, The transmission of cathode rays through matter. Proc. Roy. Soc. **86**, 360—370, 1912.

R. Whiddington, The velocity of the secondary cathode particles ejected by the characteristic Röntgen rays. Proc. Roy. Soc. **86**, 370—378, 1912.

4. Die Ionen in Metallen.

H. C. Barker, Note on the measurement of the Peltier EMF. Phys. Rev. **34**, 224—225, 1912.

N. Bohr, Note on the electron theory of thermoelectric phenomena. Phil. Mag. **23**, 984—986, 1912.

F. C. Brown, The effective depth of penetration of selenium by light. Phys. Rev. **34**, 201—214, 1912.

E. E. Fournier d'Albe, On the variation of the resistance of selenium with the voltage. Proc. Roy. Soc. **86**, 452—461, 1912.

H. Geipel, Der Wechselstrom-Gleichstromeffekt an Wismut-, Antimon- und Tellurdrähten. Ann. d. Phys. **38**, 149—205, 1912.

G. Jaffé, Bemerkung zur Elektronentheorie der Metalle. Phys. Zeitschr. **13**, 284—287, 1912.

J. Koenigsberger u. **K. Schilling,** Bemerkung zu F. Streintz und A. Wellik, Erwiderung u.s.w. (Diese Zeitschr. **18**, 162, 1912.) Phys. Zeitschr. **13**, 294—295, 1912.

J. Koenigsberger, Zum elektrischen Verhalten einiger Sulfide und Oxyde und über Kontinuität und Reversibilität physikalischer Eigenschaften in verschiedenen Modifikationen fester Substanzen. Phys. Zeitschr. **13** 281—284, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Weiß,** Zur Thomsonwärme des Molybdänglanzes u.s.w. Ann. d. Phys. **38**, 696, 1912.

P. Müller, Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande. 57 S. Diss. Aachen 1911.

D. Owen, Free electrons in metals. Recent physical research. XIII. Electr. **69**, 147—150, 1912.

O. Schwab, Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes von Eisen, Nickel, Kupfer und Wismut. Naturf. Ges. Zürich **56**, 507—551, 1911.

E. Siegel, Über den Einfluß des Druckes auf die Stellung flüssiger Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. 72 S. Diss. Leipzig 1911. Ann. d. Phys. **38,** 588—636, 1912.

A. Stein, Die Beziehung zwischen elektrischem Widerstand, absoluter Schmelztemperatur und Atomvolumen der Metalle. Phys. Zeitschr. **13,** 287—288, 1912.

Z. de Thullie, Contribution à la théorie des effets galvano- et thermomagnétiques. Krak. Anz. **1912,** 59—85.

P. Vaillant, Sur l'influence de la température et de la lumière sur la conductibilité d'un corps phosphorescent (CaS). C. R. **154,** 867—869, 1912.

5. Ionisation in Elektrolyten.

E. H. Archibald and **W. A. Patrick,** Electrical conductivity of solutions of platinum tetraiodide and of iodine in alcohol. Journ. Amer. Chem. Soc. **34,** 369—375, 1912.

H. J. van der Bijl, Das Verhalten ionisierter flüssiger Dielektrika beim Durchgang elektrischer Ströme. 88 S. Diss. Leipzig 1912.

W. C. Bray, Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. Die Ionisation darin gelöster Salze. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 251—253, 1912.

R. G. Lunnon, The unilateral conductivity of sulphated accumulator. Phil. Mag. **23,** 742—746, 1912.

S. Lussana, Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Körber. Zeitschr. f. phys. Chem. **79,** 677—680, 1912.

P. Richter, Über den Einfluß kolloidaler Substanzen auf die Überführungszahl und das Leitvermögen einiger Elektrolyte. 50 S. Diss. Halle 1911.

A. Sachanov, Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 13—19, 1912.

A. Sachanov, Elektroaffinität und die Komplexbildung als Faktoren der elektrolytischen Dissoziation. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 20—28, 1912.

O. Sackur, Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. Erwiderung an Herrn W. C. Bray. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 254, 1912.

O. Scarpa, Un buon apparecchio per la misura dei numeri di trasporto. Cim. **3,** 308—312, 1912.

R. Wegscheider, Über die Beziehungen zwischen elektrolytischer Dissoziationskonstante und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 277—281, 1912.

K. Weitzel, Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungsmitteln. 58 S. Diss. Bonn 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

W. D. Bancroft, Electrical endosmose. Journ. phys. chem. **16,** 312—317, 1912.

Fr. Flade u. **H. Koch,** Zur Frage nach der Ursache der Passivität des Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 335—338, 1912.

A. Grumbach, Adsorption et électrisation de contact. Journ. de phys. **2**, 385—392, 1912.

L. Kovach, Das elektrische Potential des Jodcyans. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 107—116, 1912.

H. Pélabon, Sur les piles à séléniures. C. R. **154**, 1414—1416, 1912.

L. Riéty, Force électromotrice produite par l'écoulement des solutions salines dans les tubes capillaires. C. R. **154**, 1215—1217, 1912.

L. Riéty, Sur la différence de potentiel au contact du verre et d'un electrolyte. C. R. **154**, 1411—1414, 1912.

J. F. Spencer, Elektroden dritter Art. (Berichtigung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 107—116, 1912.

J. Villey, Sur le phénomène de Volta et la théorie de Nernst. C. R. **154**, 1342—1344, 1912.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

M. Born u. **Th. v. Karmán,** Über Schwingungen in Raumgittern. Phys. Zeitschr. **13**, 297—309, 1912.

O. M. Corbino, La teoria dei quanti e le sue applicazioni all' ottica e alla termodinamica. Rivista. Cim. **3**, 368—387, 1912.

P. Debye, Nachtrag zur Notiz über eine kinetische Theorie der Isolatoren. Phys. Zeitschr. **13**, 295, 1912.

D. A. Goldhammer, Über die Lichtquantenhypothese. Phys. Zeitschr. **13**, 535—537, 1912.

K. F. Herzfeld, Über ein Atommodell, das die Balmersche Wasserstoffserie aussendet. Wien. Ber. **121**, 593—601, 1912.

J. Ishiwara, Beiträge zur Theorie der Lichtquanten. Science Rep. Tôhoku Univ. **1**, 67—104, 1912.

E. Madelung, Die ponderomotorischen Kräfte zwischen Punktladungen in einem mit diffuser elektromagnetischer Strahlung erfüllten Raume und die molekularen Kräfte. Phys. Zeitschr. **13**, 489—495, 1912.

S. Ratnowsky, Die Zustandsgleichung einatomiger fester Körper und die Quantentheorie. Ann. d. Phys. **38**, 637—648, 1912.

W. Schottky, Ist die Masse des Elektrons konstant? Phys. Zeitschr. **13**, 421—425, 1912.

C. Störmer, Critique et développements relatifs au mémoire de M. Richard Birkeland intitulé mouvement d'une particule électrisée dans un champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **33**, 391—414, 1912.

D. J. van der Waals jr., On the law of molecular attraction for electrical double points. Proc. Amsterdam **14**, 111—112, 1912.

F. Wasilewski, Hypothese über das elementare Wirkungsquantum nach den Arbeiten von Planck. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, Anh. 97—105, 1912.

L. Zehnder, Über Elektronen, Relativitätsprinzip und Äther. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 438—448, 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Bernini, Sul magnetismo susseguente del ferro. Cim. **3,** 295—307, 1912.

O. Bloch, L'aimantation des alliages de nickel et de cobalt. Ann. chim. phys. **26,** 5—22, 1912; Arch. sc. phys. et nat. **33,** 293—308, 1912.

P. Böhm, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Isolatoren. 45 S. Diss. Halle 1911.

P. Debye, Über Abweichungen vom Curie-Langevinschen Gesetz und ihren Zusammenhang mit der Quantenhypothese. Schweiz. Naturf. Ges. 1911, **1,** 220—221.

D. Dobroserdow, Dielektrizitätskonstante von Gemischen flüssiger nichtassoziierter organischer Lösungsmittel. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** chem. T. 679—760, 1912.

J. G. Gray u. **A. D. Roß,** Über den Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers. Phys. Zeitschr. **13,** 404—407, 1912.

H. Jordan, Zur Kenntnis des Verhaltens anomaler Dielektrika. (Messungen an Papierkondensatoren mit konstanter Spannung und Wechseln sehr verschiedener Frequenz.) Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 451—470, 1912.

H. Lahrs, Über den Einfluß der thermischen Behandlung auf die magnetischen Eigenschaften einiger Eisen-Siliziumlegierungen. 48 S. Diss. Halle 1911.

E. Madelung, Über eine analytische Darstellung von Magnetisierungskurven. Phys. Zeitschr. **13,** 436—440, 1912.

H. Merczyng, Zur Theorie der anomalen elektrischen Dispersion. Krak. Anz. **1912,** 293—303.

A. E. Oxley, The variation of magnetic susceptibility with temperature. Proc. Cambr. Soc. **16,** 486—490, 1912.

G. O. Peirce, The anomalous magnetization of iron and steel. Proc. Amer. Acad. **47,** 634—670, 1912.

G. W. Pierce and **R. D. Evans,** On electrical properties of crystals. I. Stratification and capacity of carborundum. Proc. Amer. Acad. **47,** 793—822, 1912.

F. Piola, Magnetizzazione ciclica a differenti temperature. Cim. **3,** 319 bis 344, 1912.

E. Riecke, Zur molekularen Theorie der Piezoelektrizität des Turmalins. Phys. Zeitschr. **13,** 409—415, 1912.

W. Rudolph, Erzeugung kurzer elektrischer Wellen mit Gleichstrom und ihre Verwendung zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten und Absorptionen. 116 S. Diss. Leipzig 1911.

L. Schiller, Die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Kautschuks bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien. 83 S. Diss. Leipzig 1911.

H. Schlundt and **O. C. Schaefer,** The dielectric constant of liquid arsine. Journ. phys. chem. **16,** 253—254, 1912.

G. Vallauri, Magnetische Anisotropie des Eisens. Phys. Zeitschr. **13**, 314 bis 316, 1912.

S. R. Williams, Comparative studies of magnetic phenomena. II. Relation between the Joule effect and permeability and induction in the same specimens of steel. Phys. Rev. **34**, 258—267, 1912.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

C. Bongiovanni, Über das Drehungsvermögen der Elektrolyte. Gazz. chim. ital. **42**, 179—185, 194—196, 1912.

A. R. Brown, The absorption of light by inorganic salts. No. V. Copper and alkali metals. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **32**, 40—49, 1912. Nr. VI. The cobalt chloride colour change. Ibidem **32**, 50—61, 1912.

E. Buckingham, On the deduction of Wien's displacement law. Journ. Wash. Ac. **2**, 180—182, 1912; Phil. Mag. **23**, 920—931, 1912.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur la température des sources de lumière. C. R. **154**, 1349—1351, 1912.

E. Deussen, Über eine Methode zur Prüfung der Reinheit optisch-aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Chem. **85**, 484—488, 1912.

J. Duclaux et **E. Wollman,** La couleur et la constitution de l'eau. Journ. de phys. **2**, 263—268, 1912.

F. Eisenlohr, Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des organischen Chemikers. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 315—354, 1912.

W. E. Forsythe, Radiant efficiency of incandescent filaments. Phys. Rev. **34**, 333—334, 1912.

Ph. Frank, Zur Ableitung der Planckschen Strahlungsformel. Phys. Zeitschr. **13**, 506—507, 1912.

P. Gaubert, Sur la polarisation circulaire des cristaux liquides. C. R. **154**, 995—997, 1912.

W. Gerlach, Eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Maß und die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. Ann. d. Phys. **38**, 1—29, 1912.

D. A. Goldhammer, Über die Berechnung der optischen Konstanten der Metalle aus Polarisationsmessungen. Phys. Zeitschr. **13**, 537—539, 1912.

A. Hantzsch, Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 470—481, 1912.

A. Hantzsch u. **K. Voigt,** Über Absorptionsspektra der Nitroverbindungen im Ultraviolett. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 592—598, 1912.

W. N. Hartley, The absorption spectra of some metallic solutions. Journ. chem. soc. **101**, 820—826, 1912.

W. N. Hartley, The absorption spectra of permanganates. Journ. chem. soc. **101**, 826—830, 1912.

W. A. Harwood and **J. E. Petavel,** Experimental work on a new standard of light. Proc. Roy. Soc. **86**, 409—410, 1912.

H. C. Jones, Absorption spectra and the solvate theory of solution. Phil. Mag. **23**, 730—742, 1912.

R. Kolb, Vergleich von Cölestin, Baryt und Anhydrit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur. 61 S. Diss. Leipzig 1911.

E. H. Kraus, H. C. Cooper u. **A. A. Klein,** Die optischen Eigenschaften einiger Bleisilikate. Zentralbl. f. Min. **1912**, 289—295.

F. Kurlbaum, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 576—580, 1912.

H. H. Marvin, The selective transmission and the dispersion of the liquid chlorides. Phys. Rev. **34**, 161—186, 1912.

F. Paschen, Über die absolute Messung einer Strahlung. (Kritisches.) Ann. d. Phys. **38**, 30—42, 1912.

M. v. Pirani u. **A. R. Meyer,** Über die Temperaturen der Glühlampenfäden und deren Zusammenhang mit der Wirtschaftlichkeit der Lampe. Elektrot. Zeitschr. **33**, 456—459, 1912.

A. Piutti, Absorptionsspektren isomerer Komplexsalze. I. Chem. Ber. **45**, 1830—1834, 1912.

J. Tate, The theoretical and experimental determination of reflection coefficients. Phys. Rev. **34**, 321—332, 1912.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Beuel, Über die Fluoreszenz der Platindoppelsalze. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 150—168, 1912.

M. Centnerszwer u. **A. Petrikaln,** Über die Natur des Phosphorlichts. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 235—240, 1912.

H. S. Fry, Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit. IV. Fluoreszenz: Anthrazen und Phenanthren. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 29—49, 1912.

E. Goldstein, Über die Hervorrufung der Hauptspektra aromatischer Verbindungen durch ultraviolettes Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 493 bis 505, 1912.

H. Kauffmann, Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 481—485, 1912.

P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren. Ber. Heidelb. Ak. **1912**, 5. Abh.

P. Vaillant, Sur l'influence de la température et de la lumière sur la conductibilité d'un corps phosphorescent (*CaS*). C. R. **154**, 867—869, 1912.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

E. v. Bahr, Über den Einfluß der Temperatur auf die ultrarote Absorption der Gase. Ann. d. Phys. **38**, 206—222, 1912.

H. V. Brotherus, Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Spektrallinien D_1 und D_2. Ann. d. Phys. **38**, 397—433, 1912.

H. V. Brotherus, Das Emissions- und Absorptionsvermögen einer inhomogenen Lichtquelle. Phys. Zeitschr. **13**, 540–544, 1912.

H. Buisson u. **Ch. Fabry,** Wellenlängen im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **38**, 245–246, 1912.

W. W. Coblentz, Energy distribution in spectra of neon and helium. Electrical World **59**, 365–366, 1912.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Das Bandenspektrum des Schwefels. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 168, 1912.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur la largeur des raies spectrales et la production d'interférences à grande différence de marche. C. R. **154**, 1224 bis 1227, 1912.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur la masse des particules qui émettent les deux spectres de l'hydrogène. C. R. **154**, 1500–1502, 1912.

J. Franck, Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluoreszenz in ein Bandenspektrum durch zugemischte Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 419–422, 1912.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über durch polarisiertes Licht erregte Fluoreszenz von Joddampf. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 423–425, 1912.

R. Fortrat, Structure des bandes telluriques dues à l'oxygène. C. R. **154**, 869–872, 1912.

R. Fortrat, Structure de quelques bandes spectrales. C. R. **154**, 1153 bis 1156, 1912.

G. S. Fulcher, Nachtrag zu meiner Arbeit „Der Stark-Doppler-Effekt an Wasserstoffkanalstrahlen in Luft". Phys. Zeitschr. **13**, 407, 1912.

G. S. Fulcher, The Stark-Doppler-effect for hydrogen canal rays in air. Phys. Rev. **34**, 231–232, 1912.

G. A. Hemsalech, Sur les vitesses relatives des vapeurs lumineuses de divers éléments dans l'étincelle électrique. C. R. **154**, 872–874, 1912.

H. Hertenstein, Die Spektren der Lichtbogenaureole. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 69–87, 119–133, 1912.

W. M. Hicks, A critical study of spectral series. II. The *p* and *s* sequences and the atomic volume term. Proc. Roy. Soc. **86**, 413, 1912.

W. J. Humphreys, Pressure-shift of spectral lines. Astrophys. Journ. **35**, 268–272, 1912.

J. Koenigsberger, On the origin of continuous absorption of band and series spectra. Astrophys. Journ. **35**, 139–143, 1912.

R. Ladenburg, Über die anomale Dispersion und die magnetische Drehung der Polarisationsebene des leuchtenden Wasserstoffs, sowie über die Verbreiterung von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **38**, 249–318, 1912.

H. B. Lemon, Spectroscopic studies on hydrogen. Astrophys. Journ. **35**, 109–124, 1912.

P. Leopold, Das Bandenspektrum des Strontiumfluorids im elektrischen Bogen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 105–118, 137–149, 1912.

T. van Lohuizen, Series in the spectra of tin and antimony. Proc. Amsterdam **15**, 31–45, 1912.

M. La Rosa, Ricerche spettrali sull' arco fra carboni a piccole pressioni. Linc. Rend. **21**, 640–646, 1912.

G. V. Morrow, The ultimate lines of the vacuum tube spectra of manganese, lead, copper and lithium. Proc. Dublin Soc. **13**, 269—287, 1912.

T. W. Page, Krypton and the auroral spectrum. Proc. Phys. Soc. London **24**, 138—140, 1912.

J. H. Pollok, On the vacuum tube spectra of the vapours of some metals and metallic chlorides. Part I. Cadmium, zinc, thallium, mercury, tin, bismuth, copper, arsenic, antimony and aluminium. Proc. Dublin Soc. **13**, 202—218, 1912.

J. H. Pollok, On the vacuum tube spectra of some metals and metallic chlorides. Part II. Lead, iron, manganese, nickel, cobalt, chromium, barium, calcium, strontium, magnesium, potassium, sodium and lithium. Proc. Dublin Soc. **13**, 253—268, 1912.

G. Ribaud, Sur l'apparition de nouvelles raies dans un tube de Geissler à brome placé dans un champ magnétique. C. R. **154**, 1151—1153, 1912.

R. Rossi, On a possible origin of the spectrum lines near the poles of a metallic arc. Astrophys. Journ. **35**, 279—285, 1912.

C. Runge, Bedeutung der Spektroskopie für die Atomistik. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 470—481, 1912.

J. Stark, Über die Breite des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Antwort an Herrn Paschen. Ann. d. Phys. **38**, 459—466, 1912.

J. Stark, Antwort auf die Ausführungen des Herrn Lunkenheimer über das Intensitätsverhältnis im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 470—472, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Serienemission an festen Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Schwellenwert der erregenden Energie. Ann. d. Phys. **38**, 669—689, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Bandenemission fester Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 690—695, 1912.

J. Stark, Über den Schwellenwert der kinetischen Energie für die Emission bewegter Serienlinien. Phys. Zeitschr. **13**, 532—535, 1912.

W. Steubing, Erwiderung auf Herrn R. W. Woods „Kritische Bemerkungen". Phys. Zeitschr. **13**, 520—522, 1912.

E. Wagner, Über Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn. Phys. Zeitschr. **13**, 257—259, 1912.

R. W. Wood, Selective reflection, scattering and absorption by resonating gas molecules. Phil. Mag. **23**, 689—714, 1912.

R. W. Wood, Selektive Reflexion, Zerstreuung und Absorption durch resonierende Gasmoleküle. Phys. Zeitschr. **13**, 353—368, 1912.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton et **H. Mouton,** Nouveaux corps présentant la biréfringence magnétique. Anisotropie moléculaire et atomique. C. R. **154**, 930 bis 933, 1912.

F. Croze, Contribution à l'étude du phénomène de Zeeman dans les spectres de l'hydrogène et de l'azote. C. R. **154**, 1410—1411, 1912.

M. L. Frank, Bemerkung betreffs der Lichtausbreitung in Kraftfeldern. Phys. Zeitschr. **13**, 544—545, 1912.

A. Heurung, Erwiderung auf die Bemerkungen von R. W. Wood zu meinen Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte bei Chlor und Jod. Ann. d. Phys. **37**, 1046—1048, 1912.

R. Ladenburg, Über die anomale Dispersion und die magnetische Drehung der Polarisationsebene des leuchtenden Wasserstoffs, sowie über die Verbreiterung von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **38**, 249—318, 1912.

O. Lehmann, Magnetische Analyse flüssiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **13**, 550—559, 1912.

O. Lüttig, Das Zeemanphänomen von Kupfer, Eisen, Gold, Chrom, Nickel, Palladium, Mangan und Argon im sichtbaren Spektrum. Nach Untersuchungen von W. Hartmann, C. Peterke und O. Lüttig zusammengestellt. Ann. d. Phys. **38**, 43—70, 1912.

J. Molyneux, Einige Versuche zum Nachweis einer Verschiebung der Mittelkomponenten von normalen Zeemanschen Tripletts im *He*-Spektrum. Phys. Zeitschr. **13**, 259—260, 1912.

P. Zeeman, Notiz über das Isolationsvermögen der flüssigen Luft für hohe Spannungen und über den elektrooptischen Kerreffekt der flüssigen Luft. Phys. Zeitschr. **13**, 529—532, 1912.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

S. J. Allen, On the passage of γ-rays of radium through matter. Phys. Rev. **34**, 296—310, 1912.

C. G. Barkla and **V. Collier,** The absorption of X-rays and fluorescent X-ray spectra. Phil. Mag. **23**, 987—997, 1912.

J. Chadwick, The absorption of γ-rays by gases and light substances. Proc. Phys. Soc. London **24**, 152—156, 1912.

J. C. Chapman, Fluorescent Röntgen radiation from elements of high atomic weight. Proc. Roy. Soc. **86**, 439—451, 1912.

J. A. Crowther, On the distribution of the scattered Röntgen radiation. Proc. Roy. Soc. **86**, 478—494, 1912.

J. A. Crowther, On a theory of the dissymmetrically distributed secondary Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **16**, 534—539, 1912.

F. Klingelfuß, Über die Messung der Größe des Brennfleckes und die Bestimmung der zulässigen Belastung einer Röntgen-Röhre. Zeitschr. f. Röntgenk. **14**, 124—129, 1912.

P. P. Koch, Über die Messung der Schwärzung photographischer Platten in sehr schmalen Bereichen. Mit Anwendung auf die Messung der Schwärzungsverteilung in einigen mit Röntgenstrahlen aufgenommenen Spaltphotogrammen von Walter und Pohl. Ann. d. Phys. **38**, 507 bis 527, 1912.

W. Küpper, Einfluß der Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und

des elektrischen Wechselfeldes auf das Verhältnis der spez. Wärme der Gase. Diss. Marburg 1912.

T. H. Laby and **P. W. Burbidge,** The observation by means of a string electrometer of fluctuations in the ionization produced by γ-rays. Proc. Roy. Soc. **86**, 333—348, 1912.

E. A. Owen, The passage of homogeneous Röntgen rays through gases. Proc. Roy. Soc. **86**, 426—439, 1912.

A. S. Russell, Neuere Untersuchungen über γ-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 438—475, 1912.

W. Seitz, Absorption sehr weicher Röntgenstrahlen in Gasen. Phys. Zeitschr. **13**, 476—480, 1912.

A. Sommerfeld, Über die Beugung der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 473—506, 1912.

R. Whiddington, The velocity of the secondary cathode particles ejected by the characteristic Röntgen rays. Proc. Roy. Soc. **86**, 370—378, 1912.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. Boutaric, Die neueren Fragen in der Theorie der Lösungen. Rev. gén. des sc. **23**, 183—187, 1912.

J. N. Brönsted, Studien zur chemischen Affinität. III. Doppelsalzbildung und doppelte Umsetzung. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 206—234, 1912.

A. C. Crehore, On the family-tree arrangement of the elements and calculation of atomic weights on the corpuscular ring theory of the atom. Phys. Rev. **34**, 241—257, 1912.

J. Duclaux et **E. Wollman,** La couleur et la constitution de l'eau. Journ. de phys. **2**, 263—268, 1912.

F. Eisenlohr, Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des organischen Chemikers. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 315—354, 1912.

H. S. Fry, Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit. IV. Fluoreszenz: Anthrazen und Phenanthren. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 29—49, 1912.

A. Hantzsch, Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 470—481, 1912.

A. Henry, Sur la détermination en valeur absolue de la masse des molécules des liquides et plus spécialement de la molécule de mercure. C. R. **154**, 880, 1912.

H. C. Jones, The nature of solutions. Journ. Franklin Inst. **173**, 217 bis 238, 1912.

H. C. Jones, Absorption spectra and the solvate theory of solution. Phil. Mag. **23**, 730—742, 1912.

H. Kauffmann, Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 481—485, 1912.

C. Runge, Bedeutung der Spektroskopie für die Atomistik. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 485—490, 1912.

P. Walden, Über das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts (der Masse) bei chemischen Reaktionen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, chem. T., Anh., 75—99, 1912.

R. Wegscheider, Über die Beziehungen zwischen elektrolytischer Dissoziationskonstante und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 277—281, 1912.

S. Woinitsch-Sjanoshenski, Über die Diskussion des periodischen Systems der Elemente. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, chem. T. 532 bis 564, 1912.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

C. Klecki, Action de l'émanation du radium sur la phagocytose des microbes. Krak. Anz. **1912**, 74—86.

E. v. Knaffl-Lenz u. **W. Wiechowski,** Über die Wirkung von Radiumemanation auf Mononatriumurat. Wien. Ber. **121**, 255—263, 1912.

V. Kohlschütter, Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 355—418, 1912.

V. Kohlschütter u. **A. Noll,** Über feine Metallzerteilungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 419—428, 1912.

S. C. Lind, The ozonization of oxygen by α-rays. Amer. Chem. Journ. **47**, 397—415, 1912.

H. Molisch, Das Treiben von Pflanzen mittels Radiums. Wien. Ber. **121**, 121—139, 1912.

F. Rother, Über die Kathodenzerstäubung und die Wasserstoffabsorption des Iridiums. Leipz. Ber. **64**, 5—12, 1912.

M. Tausent, Vergleichende Versuche über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 314—319, 1912.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

P. Achalme, A propos de la communication de M. N. L. Müller. C. R. **154**, 1161—1162, 1912.

L. Bruner u. **E. Bekier,** Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorjod und Bromjod. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 368—373, 1912.

E. F. Farnau, Electrolytic reduction of nitrobenzene without a diaphragm. Journ. phys. chem. **16**, 249—252, 1912.

N. L. Müller, Remarque sur les communications de M. Pierre Achalme: Du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse et dans l'électrolyse. C. R. **154**, 1160—1161, 1912.

F. Ott, Die elektrolytische Reduktion der Niobsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 349—362, 1912.

G. Schulze, Zum elektrochemischen Verhalten des Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 326—333, 1912.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur le rôle de la longueur d'onde dans les réactions photochimiques. Analogie de la photochimie des hautes fréquences vibratoires avec la chimie des hautes températures. C. R. **154**, 1597—1600, 1912.

J. Bielecki et **R. Wurmser,** Action des rayons ultraviolets sur l'amidon. C. R. **154**, 1429—1432, 1912.

M. Boll et **P. Job,** Cinétique photochimique des acides chloroplatiniques en solution très étendue. C. R. **154**, 881—883, 1912.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXII. Linc. Rend. **21**, 547—553, 1912.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXIII. Linc. Rend. **21**, 619—621, 1912.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXIII. Chem. Ber. **45**, 1540—1546, 1912.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXIV. Autoxydationen. II. Chem. Ber. **45**, 1842—1845, 1912.

G. Eberhard, Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Felder auf einer Bromsilberplatte. Phys. Zeitschr. **13**, 288—292, 1912.

K. Gebhard, Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 638, 1912.

V. Henri et **A. Ranc,** Décomposition de la glycérine par les rayons ultraviolets. C. R. **154**, 1261—1263, 1912.

G. Kümmell, Weitere Untersuchungen über die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 133—136, 1912.

E. B. Ludlam. The action of ultraviolet light on chlorine. Phil. Mag. **23**, 757—772, 1912.

L. Massol, Action des rayons ultraviolets sur l'amidon. C. R. **154**, 1645 bis 1646, 1912.

P. Pfeiffer, Umlagerungen im Licht. I. Chem. Ber. **45**, 1819—1830, 1912.

J. Plotnikow, Photochemische Studien. VI. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 641 bis 656, 1912.

C. Ramsauer, Remarks on the production of condensation nuclei in air and in vapours by intense cooling and by ultraviolet light. Phil. Mag. **23**, 849—852, 1912.

A. Samsonow, Über den Becquerel-Effekt in Uranylsulfat-, Chininsulfat-

und Chlorophyllösungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 33—60, 1912.

E. Schneckenberg, Photochemisch wirksame Strahlen bei chemischen Reaktionen. Chem.-Ztg. **36**, 278, 1912.

J. Stark, Über die Anwendung des Planckschen Elementargesetzes auf photochemische Prozesse. Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn Einstein. Ann. d. Phys. **38**, 467—469, 1912.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. VII. Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 78—106, 1912.

F. Weigert, Eine Quecksilberlampe für quantitative photochemische Untersuchungen im Ultraviolett. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 67—77, 1912.

C. Winther, Über die Reduktion von Merkurisalz durch Ferrosalz und Licht. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 60—68, 1912.

C. Winther, Über direkte und indirekte Lichtreaktionen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 92—103, 1912.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. Hoffmann, Über ein hochempfindliches Elektrometer und den hiermit möglichen direkten Nachweis der Ionisation des einzelnen α-Teilchens. Phys. Zeitschr. **13**, 480—485, 1912.

H. Mache u. **St. Meyer,** Über Radiumnormale. Phys. Zeitschr. **13**, 320 bis 322, 1912.

St. Meyer u. **V. F. Heß,** Zur Definition der Wiener Radiumstandardpräparate. Wien. Ber. **121**, 603—631, 1912.

W. A. D. Rudge, Radioactivity and molecular structures. Proc. Cambr. Soc. **16**, 465—480, 1912.

E. Rutherford and **J. Chadwick,** A balance method for comparison of quantities of radium and some of its applications. Proc. Phys. Soc. London **24**, 141—150, 1912.

E. v. Schweidler, Über die Strahlung einer mit radioaktivem Material erfüllten Kugel. Phys. Zeitschr. **13**, 453—454, 1912.

F. Soddy, The chemistry of the radioelements. London 1912.

H. Thirring, Über den Einfluß der Absorption im Inneren eines radioaktiven Präparates auf die ausgesendete Strahlung. Phys. Zeitschr. **13**, 266 bis 268, 1912.

H. A. Wilson, The relation between the ranges of α particles and the periods of transformation of radioactive bodies. Phil. Mag. **23**, 981 bis 983, 1912.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Thoriums. Phys. Zeitschr. **13**, 264—266, 1912.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über die Verteilung der β-Strahlen auf die einzelnen Produkte des aktiven Niederschlags des Thoriums. Phys. Zeitschr. **13**, 390—393, 1912.

E. Henriot, Étude des rayons émis par les métaux alcalins. Ann. chim. phys. **25**, 377—404; **26**, 54—144, 1912.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

T. Baratt, Über die Anzahl und die Reichweite der von der Emanation und dem aktiven Beschlag des Thoriums emittierten α-Teilchen. Le Rad. **9**, 81—84, 1912.

E. H. Büchner, The radioactivity of rubidium and potassium compounds. II. Proc. Amsterdam **15**, 22—26, 1912.

L. Flamm u. **H. Mache,** Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. Wien. Ber. **121**, 227—246, 1912.

P. Rossi, Sulla constante di trasformazione del radio *D*. Linc. Rend. **21**, 462—467, 1912.

E. v. Schweidler, Über die Zerfallskonstante des Poloniums Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 536—539, 1912.

N. Selinski, Über die Absorption von ultravioletten Schwingungen durch radioaktive Elemente und deren Zerfallsprodukte. Bull. Petersburg **1912**, 465—487.

F. Soddy, The origin of radium. Nat. **89**, 203—206, 1912.

E. M. Wellisch and **H. L. Bronson,** The distribution of the active deposit of radium in an electric field. Phil. Mag. **23**, 714—729, 1912; Sill. Journ. **33**, 433—498, 1912.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

G. Berndt, Luftelektrische Beobachtungen in Argentinien. III. (Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an radioaktiven Induktionen.) Phys. Zeitschr. **13**, 514—516, 1912.

E. H. Büchner, Investigations on the radium content of rocks. III. Proc. Amsterdam **14**, 1063—1066, 1912.

H. Greinacher, Über die Bestimmung der Radiumemanation in Quellwässern. Phys. Zeitschr. **13**, 435—436, 1912.

W. Knoche, Einige Bestimmungen der induzierten Aktivität in der bolivianischen Hochkordillere. Phys. Zeitschr. **13**, 440—442, 1912.

R. Nasini e **F. Ageno**, Sulla presenza dell' uranio in rocce italiane. Graniti dell' isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi. Linc. Rend. **21**, 689—692, 1912.

J. Satterly, The quantities of radium and thorium emanations contained in the air of soils. Proc. Cambr. Soc. **16**, 514—533, 1912.

B. Szilard, La radioactivité des sources thermales de Saint-Lucasbad (Hongrie). C. R. **154**, 982—984, 1912.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

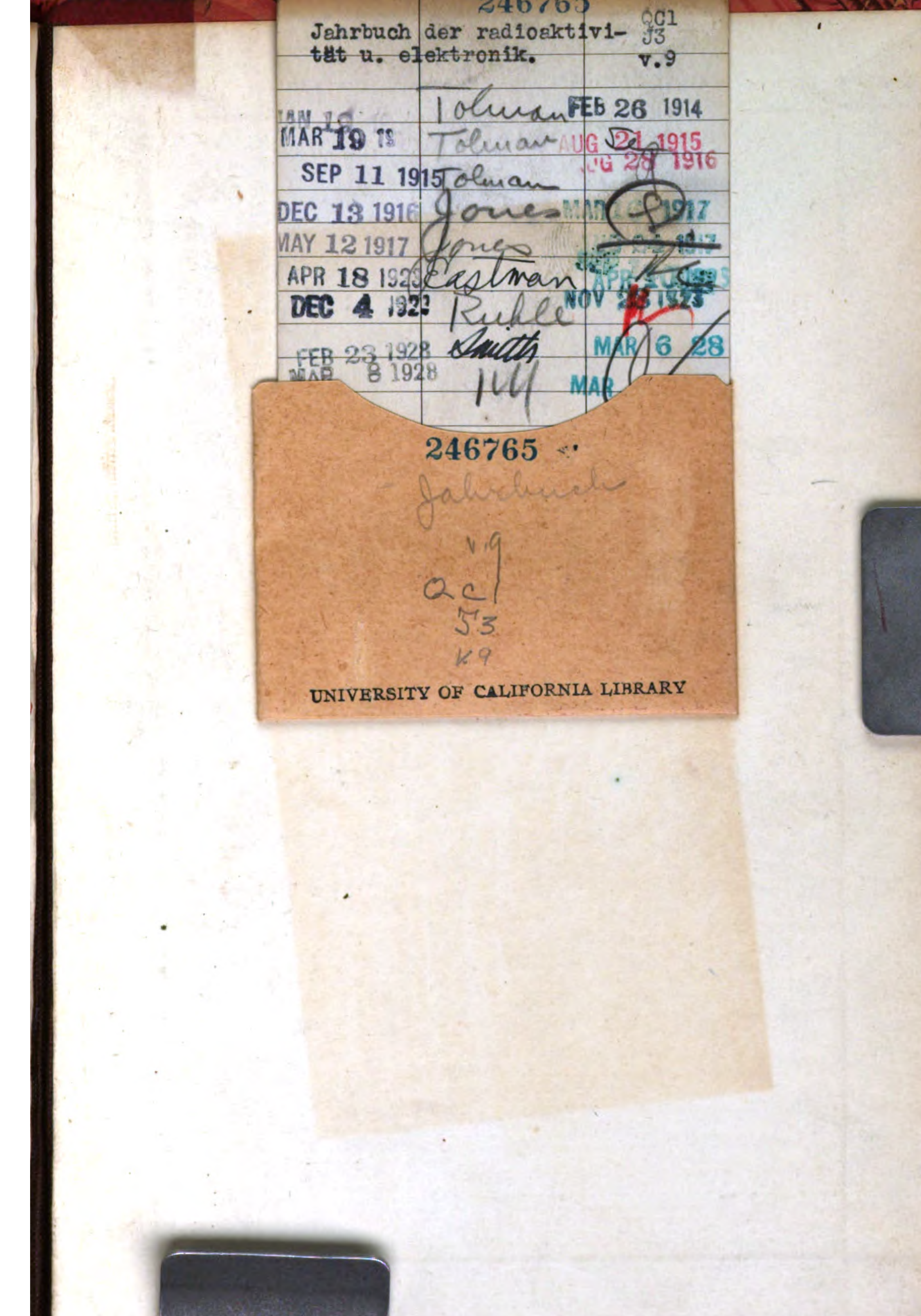
Druck von August Pries in Leipzig.



Druck von August Pries in Leipzig.






246765
Jahrbuch der radioaktivität u. elektronik.
QC1
J3
v.9
FEB 26 1914
SEP 11 1915
DEC 13 1916
MAY 12 1917
APR 18 1923
DEC 4 1923
FEB 23 1928
8 1928
MAR 6 28
246765
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

